



**Rui de Figueiredo
Duarte**

**Revestimento de papéis com formulações à base de
alcóxidos e sua aptidão para impressão**



**Rui de Figueiredo
Duarte**

**Revestimento de papéis com formulações à base de
alcóxidos e sua aptidão para impressão**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

O júri

Presidente

Prof. Dr.^a Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Directora do curso de Engenharia Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Dmitry Victorovich Evtugin
Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Eng. José Luís Amaral
Director de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ), Eixo

Agradecimentos

Neste espaço reservado aos agradecimentos, gostaria de começar por agradecer a uma amiga muito especial, à Ana Tomás, sem a qual eu já mais me teria metido em tudo isto. Ao Professor Dmitry Evtugin por me ter aceite sob a sua orientação, pela confiança que depositou em mim e pela alegria contagiante com que recebia qualquer notícia, mesmo que apenas desse conta de pequeníssimos avanços rumo ao objectivo final deste trabalho.

Queria agradecer também ao Eng. José Luís Amaral e ao Eng. Mendes de Sousa por me terem acolhido no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ) e me terem dado a liberdade necessária para lá poder desenvolver este projecto.

Ainda do RAIZ, tenho a agradecer ao técnico José Carlos e ao Bruno Reis pela amizade, pela paciência que tiveram comigo (e neste campo, o José Carlos sabe melhor que ninguém que foi preciso muita), e ainda pelas intermináveis conversas sempre bem-dispostas.

Na Universidade de Aveiro tenho de agradecer ao Doutor José Gamelas pela amizade e apoio durante os momentos iniciais deste trabalho em que para mim tudo era novo, pois sem ele tudo teria sido muitíssimo mais complicado. Tenho ainda de agradecer à Eng. Ana Caço, uma amiga que com o seu sentido de humor especial, me foi safando em alguns momentos, quer fosse com material ou simplesmente com uma ideia.

Tempo ainda para agradecer a uns amigos da 3^a matrícula de Eng. Química, que não vou estar a enumerar pois não quero correr o risco de me esquecer de alguém, mas eles sabem quem são. Agradecer pela companhia nos almoços, agradecer pelas jantaradas, sem esquecer as partidinhas de sueca e muita conversa no meio de tudo isto. Ajudaram-me imenso a continuar a ser feliz nesta universidade, mesmo tendo perdido o convívio diário com aqueles amigos de longa data que me acompanharam numa caminhada muito maior. Por último, mas não menos importante, agradecer à minha família, a qual esteve, está (e tenho a certeza) continuará a estar sempre do meu lado.

Palavras-chave

Sol-gel, Alcóxido, Revestimento, Impressão.

Resumo

As sínteses do tipo sol-gel têm sido amplamente estudadas e aplicadas para produzir diversos tipos de materiais com os mais diversos fins, essencialmente devido à facilidade com que se pode manipular as condições reaccionais. Neste trabalho recorreu-se ao método sol-gel, como base para produzir revestimentos superficiais no papel, com vista à melhoria dos parâmetros de qualidade de impressão do tipo ink-jet.

Na primeira fase deste trabalho optou-se por estudar e otimizar as condições experimentais a uma escala laboratorial, tendo sido desenvolvidas algumas formulações para revestimento por intermédio de reacções de hidrólise/condensação dos seguintes alcóxidos de silício: tetraetoxisilano (TEOS), 3-aminopropiltrietoxisilano (TEAP), metiltrietoxisilano (TEMS), dimetildietoxisilano (DEDMS) e *n*-propiltrietoxisilano (TEPS). Algumas destas formulações foram depositadas *in situ* em pasta branca, tendo-se verificado que os novos materiais híbridos celulose/sílica apresentavam sílicas bastante ramificadas e não denotavam alteração da estrutura de celulose.

Numa segunda fase do trabalho mais dirigida ao objectivo principal do mesmo, foram reproduzidas em escala piloto todas as condições testadas em laboratório para as sínteses sol-gel. As suspensões coloidais (sóis) obtidas pela hidrólise/condensação dos referidos alcóxidos de silício foram alimentar uma máquina de revestimento do papel. Para os papéis revestidos foi avaliada a qualidade de impressão ink-jet e parâmetros estruturais de superfície.

Considerando as densidades ópticas de impressão, a formulação para a qual foram obtidos os melhores resultados foi aquela com base em TEOS/TEAP.

Por outro lado, para a dimensão de ponto e linha a formulação de TEOS/DEDMS foi a que deu os melhores resultados.

Keywords

Sol-gel, Alcoxid, Coat, Print

Abstract

Sol-gel synthesis has been widely employed to produce several types of materials for different purposes. In this work, the sol-gel method has used to produce chemical formulations for paper coating, aiming to improve the ink-jet printability. The deposition of colloidal suspensions, obtained by the hydrolysis/condensation of silicon alcoxides, namely tetraethoxysilane (TEOS), 3-aminopropiltriethoxysilane (TEAP), methyltriethoxysilane (TEMS), dimethyldiethoxysilane (DEDMS) and *n*-propiltriethoxysilane (TEPS), was carried out on the surface of untreated paper sheets. For the coated papers, the printing quality and structural parameters have been evaluated. As the optical densities are concerned, the best results were obtained with the formulation based on TEOS and TEAP. On the other hand, the dimension definition for the point and the line in case of TEOS/DEDMS formulation seemed to be better than others.

Some of these formulations have been deposited *in situ* on bleached pulp as well aiming to assess the cellulose/silica hybrid structure (branching of silica, cellulose structure, etc.).

Índice Geral

Lista de Abreviaturas	viii
Índice de Tabelas	x
Índice de Figuras	xi
Introdução	xiii

1. Revisão Bibliográfica 1

1.1. Madeira – fonte de celulose	1
1.1.1. Morfologia da madeira.....	2
1.1.2. Morfologia das paredes celulares da madeira.....	3
1.1.3. Química da madeira	4
1.1.4. Composição molecular da celulose.....	5
1.1.5. Composição supramolecular da celulose	7
1.1.6. Centros reactivos da celulose.....	11
1.1.7. Componentes não celulósicos da madeira	13
1.2. Produção industrial de pasta e de papel	16
1.2.1. Preparação da madeira	16
1.2.2. Produção de Pasta Crua: cozimento.....	16
1.2.3. Branqueamento da pasta	18
1.2.4. Produção de papel	18
1.3. Síntese sol-gel	20
1.3.1. Hidrólise e condensação de alcóxidos de silício.....	22
1.3.1.1. Efeito da razão $H_2O:Si$ em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício.....	25
1.3.1.2. Efeito do pH em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício	26
1.3.1.3. Mecanismo de hidrólise e condensação a $pH \leq pH$ isoeléctrico da sílica.....	27
1.3.1.4. Mecanismo de hidrólise e condensação a $pH > pH$ isoeléctrico da sílica.....	29
1.3.1.5. Impedimento estereoquímico e efeito indutivo em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício	31
1.3.1.6. Efeito do solvente em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício	31
1.3.2. Etapas finais do método sol-gel	32
1.3.3. Formação de filmes por métodos sol-gel.....	34
1.4. Materiais híbridos de matriz celulósica preparados pelo método sol-gel	37

2. Procedimentos Experimentais	39
2.1. Síntese de materiais híbridos celulose/sílica.....	39
2.2. Caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica.....	40
2.3. Caracterização de algumas amostras de tinta pigmentada para impressões ink-jet.	41
2.4. Revestimentos superficiais do papel.....	42
2.4.1. Procedimento usado para revestimento do papel.....	42
2.4.2. Avaliação da qualidade de impressão	44
2.4.3. Avaliação das características físicas dos papéis	45
2.4.4. Determinação de ângulos de contacto e energias de superfície.....	45
3. Apresentação e Discussão de Resultados	47
3.1. Caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica.....	47
3.1.1. Termogravimétrica.....	47
3.1.2. Espectroscopia de infravermelho	49
3.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{29}Si e ^{13}C).....	50
3.2. Caracterização de algumas amostras de tinta pigmentada para impressões ink-jet.	53
3.2.1. Tamanho de partículas e potenciais zeta.....	53
3.2.2. Microscopia electrónica de varrimento.....	54
3.2.3. Espectroscopia de infravermelho	54
3.3. Revestimentos superficiais do papel.....	56
3.3.1. Avaliação da qualidade de impressão	56
3.3.1.1. Análise de áreas gamut e densidades ópticas de impressão.....	56
3.3.1.2. Análise do trespasse.....	57
3.3.1.3. Análise das dimensões de ponto e linha e do grau de espalhamento	58
3.3.2. Características físicas do papel revestido	59
3.3.3. Ângulos de contacto e Energias de Superfície.....	60
3.3.4. Relação entre os parâmetros de qualidade de impressão e as componentes da energia de superfície	61
4. Conclusões	65
5. Bibliografia	67
Anexos	72

Lista de Abreviaturas

CEDL	Coeficiente efectivo de dispersão da luz
CP-MAS	Ângulo mágico de spin, com polarização cruzada (Cross Polarized-Magic Angle Spinning)
Cv	Camada Rugosa
DC	Revestimento por imersão (Dip-Coating)
DEDMS	Dimetildietoxisilano
DP	Grau de Polimerização
ECF	Livre de cloro elementar (Elemental Chlorine Free)
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
G	Guaiacilpropano
H	Hidroxifenilpropano
HPA	Heteropoliácido
MAS	Ângulo mágico de spin (Magic Angle Spinning)
ML	Lamela Média
P	Parede primária
Q ⁿ	Átomo de Si ligado a n átomos de oxigénio, cada um deles ligado a outro Si
r	Razão molar H ₂ O:TEOS
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Siringilpropano
S ₁	Camada exterior da parede secundária
S ₂	Camada intermédia da parede secundária
S ₃	Camada interior da parede secundária

SC	Spin-Coating
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (Scanning Electron Mycroscopy)
TCF	Livre de quaisquer compostos de cloro (Total Chlorine Free)
TEOS	Tetraetoxisilano
TEAP	3-aminopropiltriethoxisilano
TEMS	Metiltriethoxisilano
TEPS	<i>n</i> -propiltriethoxisilano
TGA	Análise Termogravimética

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Quadro resumo das condições operacionais de cozimento pelo método ao Sulfito. ^[5]	17
Tabela 1.2 - Propriedades físicas de alguns tetraalcoxissilanos. ^[27]	20
Tabela 3.1 - Valores de tamanho de partícula e Zeta Potencial.....	53
Tabela 3.2 - Valores de área gamut e densidades ópticas de impressão	56
Tabela 3.3 - Valores de trespasse obtidos para preto e vermelho	57
Tabela 3.4 - Valores de dimensão de ponto e linha e do grau de espalhamento (Inter color-bleed)	58
Tabela 3.5 - Valores obtidos para as propriedades estruturais do papel	59
Tabela 3.6 - Valores de energia de superfície e suas componentes	60

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Secção transversal de uma árvore adulta. ^[4]	2
Figura 1.2 - Esquema das camadas constituintes da parede celular. ^[7]	4
Figura 1.3 - Conformação equatorial da celulose. ^[8]	6
Figura 1.4 - Pontes de hidrogénio inter-molecular na celulose I, no plano 002. ^[9]	7
Figura 1.5 - Célula unitária da celulose I e planos da célula unitária da celulose I. ^[8]	8
Figura 1.6 - Esquema ilustrativo da competição pelas pontes de hidrogénio entre os grupos OH de uma cadeia de celulose e a água e os grupos OH de outra cadeia. ^[8]	9
Figura 1.7 - Célula unitária da celulose I-IV. ^[16]	9
Figura 1.8 - RMN de ¹³ C da celulose I. ^[8]	10
Figura 1.9 - Espectro de FTIR da celulose. ^[9]	11
Figura 1.10 - Distribuição da funcionalização de grupos hidroxilo. ^[8]	12
Figura 1.11 - Esquema simplificado dos grupos funcionais de materiais lenhocelulósicos. ^[17]	12
Figura 1.12 - Precursores das unidades de fenilpropano da lenhina. ^[5]	14
Figura 1.13 - Unidades aromáticas da lenhina. ^[5]	14
Figura 1.14 - Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS, H ₂ O, Sisanol (95% EtOH, 5% água). Para o etanol puro a linha de miscibilidade desloca-se para a direita. ^[27]	22
Figura 1.15 - Esquema dos arranjos cíclicos mais comuns da unidade estrutural SiO ₄ : com 4 (A) ou 6 (B) átomos de Si. ^[29]	24
Figura 1.16 - Tipos de silanóis mais comuns presentes na superfície da sílica. ^[27]	25
Figura 1.17 - Tempo de gelificação para sistemas catalisados em meio ácido, em função da razão molar H ₂ O:TEOS e da razão molar Etanol/TEOS. ^[27]	26
Figura 1.18 - Efeito indutivo dos substituintes ligados ao átomo de silício. ^[27]	31
Figura 1.19 - Etapas de um processo descontínuo de revestimento por imersão. ^[27]	35
Figura 1.20 - Etapas de um processo contínuo de revestimento por imersão. ^[27]	35
Figura 1.21 - Estágios de um processo de <i>Spin Coating</i> . ^[27]	36

Figura 2.1 - Visão geral do reactor utilizado (esquerda), Vaso do reactor de 2L (direita).	42
Figura 2.2 - Máquina de revestimento	43
Figura 2.3 - Entrada do papel na máquina de revestimento (esquerda); Saída do papel (direita).....	43
Figura 2.4 - Mascaras de teste impressas nas folhas, para avaliação da qualidade de impressão.	44
Figura 2.5 - AVA MOUSE (esquerda); QEA PIAS II (direita).....	44
Figura 3.1 - Curvas de análise termogravimétrica dos híbridos celulose/sílica.....	48
Figura 3.2 - Teor de sílica incorporado nos híbridos celulose/sílica	48
Figura 3.3 - Espectro infravermelho do híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS).....	49
Figura 3.4 - Espectro infravermelho do híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS/TEMS).....	49
Figura 3.5 - Espectro RMN ^{29}Si de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS).....	50
Figura 3.6 - Espectro RMN de ^{13}C de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS)	51
Figura 3.7 - Espectro RMN de ^{13}C de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS/TEMS)..	51
Figura 3.8 - Espectro RMN de ^{13}C de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS/DEDMS)	52
Figura 3.9 - Imagem recolhida por SEM do aglomerado de pigmentos (esquerda), Dimensões de alguns pigmentos isolados (direita).....	54
Figura 3.10 - Espectro infravermelho de tinta pigmentada (LEX32BK)	55
Figura 3.11 - Espectro infravermelho de tinta pigmentada (HP21BK)	55
Figura 3.12 - Relação do parâmetro Inter Color-Bleed com as componentes da energia de superfície (polar e dispersiva).....	61
Figura 3.13 - Relação entre os valores de trespasse para pontos pretos e vermelhos com a componente polar da energia de superfície.....	62
Figura 3.14 - Relação entre as densidades ópticas de impressão e as componentes da energia de superfície (polar e dispersiva)	63
Figura 3.15 - Relação entre a dimensão de linha e pontos vermelhos e pretos com a componente polar da energia de superfície.....	64

Introdução

A indústria papeleira está sempre em constante evolução, sempre em busca da melhor solução que garanta ao consumidor final, um papel de altíssima qualidade a um bom preço de mercado. Acredita-se que a melhor maneira de criar um papel que responda a essas exigências de mercado, seja para impressões do tipo ink-jet ou off-set, utilização numa fotocopiadora ou revelação fotográfica, é modificando a sua superfície.

Uma das formas de revestir o papel é utilizando estruturas poliméricas à base de sílicas e/ou sílicas modificadas com grupos funcionais específicos, como grupos amino, grupos alquilos, entre outros. Desta forma, é possível modificar afinidades do papel com a tinta de impressão, alterando a morfologia e química-física da superfície. Para se produzir estes polímeros para o revestimento superficial, utiliza-se vulgarmente um método conhecido como sol-gel, baseado em duas etapas principais: uma de hidrólise e outra de condensação. Mantendo o pH abaixo do ponto isoeléctrico da sílica (pH=2), promove-se a primeira etapa desta reacção que é a hidrólise dos grupos etoxi. Uma vez terminada a etapa da hidrólise, adiciona-se uma base para que o pH aumente, preferencialmente acima do ponto isoeléctrico da sílica, dando início assim à etapa de condensação das espécies poliméricas. Desta forma será produzida a suspensão coloidal que servirá de revestimento.

No trabalho presente teve-se como objectivo principal a melhoria da qualidade de impressão ink-jet, através do revestimento da superfície do papel com formulações à base de alcóxidos de silício, produzidas pelo método sol-gel.

No decurso deste trabalho realizou-se ainda a deposição *in situ* de sílica em fibras celulósicas, constituindo este procedimento uma novidade.

1. Revisão Bibliográfica

A pasta branca de *E. globulus* é reconhecidamente uma ótima matéria-prima para a produção de papéis de escritório com elevada aptidão para impressão, dadas as características químicas e físicas das suas fibras. A qualidade da impressão a jacto de tinta nesses papéis de escritório está muito dependente da matriz fibrosa que constitui a própria folha de papel (fibras e finos), dos aditivos (cargas minerais, colas, etc) e dos processos industriais envolvidos na sua formação superficial e de revestimento. No tratamento superficial do papel são em geral utilizados aditivos como o amido modificado e as emulsões de polímeros ou látexes, com o objectivo de melhorar as propriedades ópticas e superficiais, controlar a penetração da tinta na folha e melhorar as propriedades mecânicas. [1]

Para dar respostas às crescentes exigências no que diz respeito à qualidade de impressão, as indústrias do sector tentam agora encontrar novas metodologias que permitam otimizar as características superficiais do papel, de forma a conseguir um melhor controlo da extensão, espalhamento e penetração da tinta durante a impressão. Uma das tecnologias na qual a indústria do sector está a apostar é no revestimento da superfície do papel com nanopartículas, pois é cada vez mais reconhecido como uma via promissora para aumentar a qualidade de impressão. [2] Nesta linha de trabalho, é de mencionar o método sol-gel para produção de suspensões coloidais (sóis), à base de polímeros inorgânicos, e respectiva deposição *in situ* à superfície de fibras celulósicas ou de papel.

1.1. Madeira – fonte de celulose

A madeira desde sempre tem sido utilizada como matéria-prima, para os mais variados fins, entre os quais, aquecimento, material para construção e grande fonte de fibra celulósica, para a indústria de produção de pasta e papel. [3]

1.1.1. Morfologia da madeira

Do ponto de vista macromorfológico, uma árvore pode ser dividida em seis partes principais (**Figura 1.1**) consoante o tipo de tecido que a constitui. De dentro para fora é possível identificar as seguintes zonas: a medula, o cerne, o borne, o câmbio, o floema e a periderme.

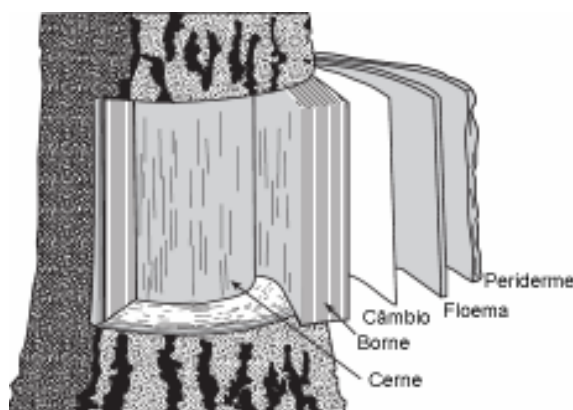


Figura 1.1 - Secção transversal de uma árvore adulta. ^[4].

A **medula** é a camada mais interna formada no primeiro ano de vida da árvore e apresenta geralmente uma cor escura.

O **cerne** (ou heartwood) é formado por um conjunto de células mortas que tem como função principal o suporte e o **borne** (ou sapwood) é formado por um conjunto de células mortas, mas com uma função activa de transporte; os dois constituem o **xilema**, que é usualmente denominado de lenho, sendo a principal fonte de fibra na madeira.

O **câmbio** ou zona cambial é uma camada de células vivas e activas, que permitem a produção de células, quer de xilema quer de floema. Sabe-se, no entanto, que as células se dividem menos para a zona do floema do que para a do xilema, daí que tenhamos numa árvore sempre mais madeira do que casca. As velocidades de crescimento também são diferentes conforme a estação do ano, dando assim origem à chamada madeira de primavera (ou early wood) e a madeira de Outono (ou late wood).

O **floema** tem também a função de transporte e este juntamente com a **periderme**, constitui a casca da árvore, que tem a função de proteger a árvore das agressões exteriores.

[5]

A madeira como a conhecemos pode ser obtida a partir de árvores que segundo a sua classificação biológica, podem ser denominadas gimnospérmicas (ex: resinosas ou softwoods), ou angiospérmicas (ex: folhosas ou hardwoods). Conforme o tipo biológico, cada árvore terá características morfológicas diferentes, possuindo em comum células orientadas segundo o eixo longitudinal e outras segundo o eixo radial, com funções de condução e armazenamento.^{[5][6]} Nas árvores resinosas como nas folhosas existem células com funções de suporte e/ou armazenamento: traqueídeos, raios de parênquima, células libriiformes e vasos.

Os traqueídeos são elementos longos, orientados longitudinalmente, muitas vezes designados por fibras, os quais têm a função de condução e suporte da madeira de resinosas, constituindo 90-95% do volume total do lenho. As células de parênquima (células finas e largas) estão orientadas radial ou longitudinalmente e têm funções de armazenamento de nutrientes constituindo 5-10% do volume total do lenho da madeira de resinosas e 5-30% da madeira de folhosas.^[5] A madeira das folhosas é ainda constituída por cerca de 25% de vasos (células largas, ocas, de paredes finas e com inúmeras pontuações, com função de transporte de fluidos), e 65-70% de células libriiformes, que são tecidos fibrosos com a função principal de suporte.^[5]

1.1.2. Morfologia das paredes celulares da madeira

A parede celular da fibra é constituída por camadas com diferentes composições, densidades e texturas. Fazem parte da parede celular as seguintes camadas: lamela média (ML), parede primária (P), camada exterior da parede secundária (S_1), camada intermédia da parede secundária (S_2), camada interior da parede secundária (S_3) e camada rugosa (Cv). (**Figura 1.2**)

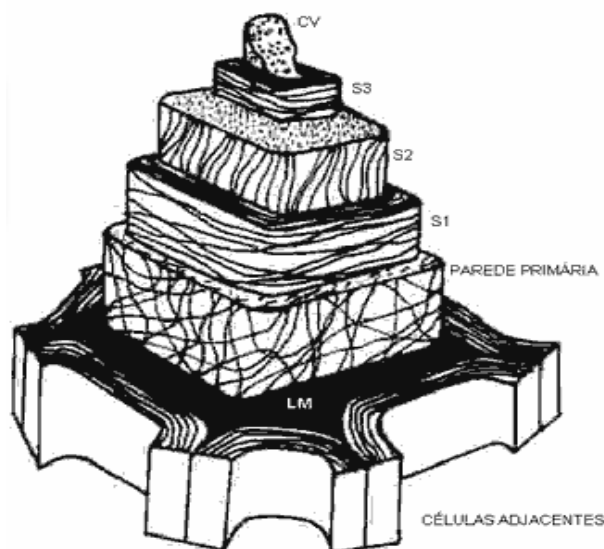


Figura 1.2 - Esquema das camadas constituintes da parede celular. ^[7]

A **lamela média** está localizada entre as células e tem a função de as manter unidas. Esta camada tem normalmente uma espessura 0.2-1.0 μm e é extremamente rica em lenhina (20-25% da lenhina total da madeira), contendo também hemiceluloses e pectinas.

A parede exterior da célula, denominada por **parede primária** (P), é uma camada de 0.1 a 0.2 μm de espessura e é composta por celulose, hemiceluloses, pectina e proteínas envolvidas em lenhina.

A **parede secundária** (S) é constituída por microfibrilas, com orientações diferentes nas suas três camadas, intercaladas com lenhina e hemiceluloses. A camada mais exterior da parede secundária (S_1), tem uma espessura de 0.2-1.3 μm , a camada intermédia (S_2) tem uma espessura de 1-5 μm e a terceira camada mais interior da parede secundária (S_3) é muito semelhante em termos de espessura à (S_1) com cerca de 0.1 μm de espessura.

A **membrana rugosa** interior (Cv) é uma membrana fina e amorfa localizada na superfície interna da parede celular, de composição química desconhecida. ^{[5][6][8][9]}

1.1.3. Química da madeira

A madeira é dos materiais lenhocelulósicos a maior fonte de celulose. Contém cerca de 40-45% de celulose em matéria seca, 20-30% de hemiceluloses, 20-32% de

lenhina, 1-5% de extractáveis (compostos orgânicos de baixo peso molecular e que são considerados elementos não estruturais) e até cerca de 1% de cinzas.^[5]

A celulose é uma das matérias-primas naturais mais abundante, económica, renovável e biodegradável.^{[10][11]} É o componente maioritário das paredes celulares de muitas plantas, estando concentrada essencialmente no interior da camada (S_2) e na camada (S_3), e pode ainda ser produzida por alguns animais marinhos invertebrados, algas, fungos e bactérias.^[10] O conhecimento das suas propriedades químicas e físicas implica uma análise da sua estrutura a nível molecular, supra-molecular e morfológico.

1.1.4. Composição molecular da celulose

A celulose é um homopolímero linear, constituído por unidades de β -D-glucopiranoose, que estão ligadas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. A ligação β implica um desfasamento de 180° entre um anel piranosídico de glucose em relação ao outro anel piranosídico anterior na cadeia molecular, o que permite considerar a celulose como um $\beta(1\rightarrow4)$ -poliacetal da celobiose.^{[8][9][12]}

Cada unidade de anidrogucose possui grupos hidroxilo nas posições C(2), C(3) e C(6). Para além destes, a cadeia de celulose possui grupos hidroxilo terminais de natureza diferente entre si: o hidroxilo do C(1) numa extremidade é um aldeído com actividade redutora originado pela formação do anel piranosídico numa reacção hemiacetal intramolecular; e o grupo hidroxilo do C(4) da outra extremidade da cadeia é um álcool sendo não redutor.^{[8][9][12]}

Cada anel piranosídico da cadeia de celulose apresenta uma conformação em cadeira 4C_1 (baseado em análises de difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de β -D-glucose). A posição relativa dos grupos hidroxilo em relação ao plano do anel piranosídico pode ser axial, se os grupos hidroxilo estiverem alternadamente orientados acima e abaixo do plano do anel; ou equatorial, se os grupos hidroxilo estiverem no mesmo plano do anel. A posição equatorial é a mais favorável (**Figura 1.3**) por representar um estado de energia mais baixo.^{[5][8][9][11][13]}

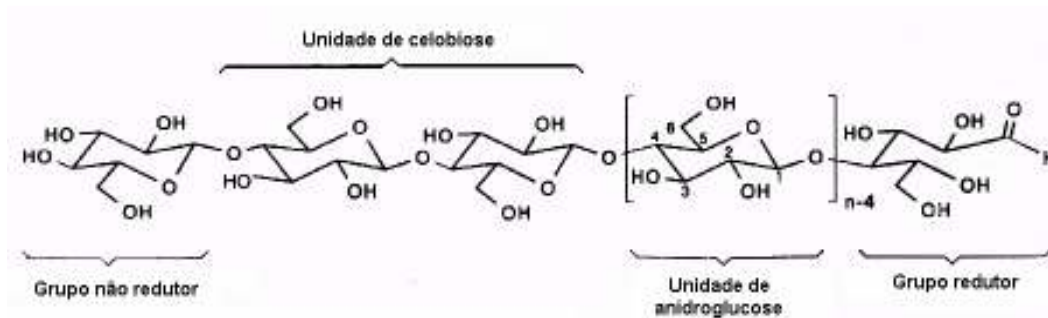


Figura 1.3 - Conformação equatorial da celulose. ^[8]

Os três grupos hidroxilo de cada anidroglicose da cadeia de celulose, podem interagir entre si e formar pontes de hidrogénio: (i) intra-moleculares, entre grupos hidroxilo da mesma molécula, ou (ii) inter-moleculares, entre grupos hidroxilo de moléculas de celulose diferentes. ^{[8][9]}

Análises espectroscópicas demonstram que as pontes de hidrogénio intra-moleculares ocorrem entre o grupo hidroxilo do C(3) de uma unidade de glucose e o oxigénio do anel piranosídico da unidade de glucose adjacente na cadeia, e entre o grupo hidroxilo do C(6) e o grupo hidroxilo do C(2') de uma unidade de glucose vizinha.

A rigidez da molécula de celulose é essencialmente devida às pontes de hidrogénio e reflecte-se na elevada viscosidade em solução, na sua cristalinidade e na formação de estruturas fibrilares. Para além das pontes de hidrogénio as ligações β -glicosídicas também conferem rigidez à molécula. ^{[8][9]}

O grau de polimerização (DP) de uma cadeia de celulose é definido como o número de unidades de anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$, massa molecular = 162), ligadas entre si por ligações glicosídicas. A celulose na madeira tem um grau de polimerização entre 5000 e 10000 ^[14] mas dependendo do método de isolamento, o seu grau de polimerização diminui, atingindo nas pastas celulósicas valores entre 1000 e 3000 ^[14]. Na sua forma natural, a celulose é sempre polidispersa pelo que se determina geralmente o grau de polimerização médio (p.e., por medição da viscosidade relativa). ^{[8][9][15]}

1.1.5. Composição supramolecular da celulose

Os três grupos hidroxilo das unidades de anidroglicose são responsáveis não só pela reactividade química da celulose, mas também pelo arranjo em paralelo das fibrilas elementares (3-5 nm de comprimento), consideradas elementos básicos da estrutura supramolecular das fibras de celulose. Estas fibrilas elementares formam redes fibrilares mais pequenas (microfibrilas, 10-20 nm) e maiores (macrofibrilas, 100-200nm) que, por sua vez, se ligam e constituem a fibra celulósica.^[9]

As pontes de hidrogénio inter-moleculares na celulose nativa (Celulose I) são responsáveis pela ligação entre cadeias vizinhas, segundo o eixo *a* (no plano paralelo ao 002) da célula unitária (**Figura 1.5**), e ocorrem entre o grupo hidroxilo do C(3) de uma cadeia e o grupo hidroxilo do C(6') da segunda.^[8] Este facto possibilita a existência de uma segunda ponte de hidrogénio inter-molecular entre os grupos hidroxilo do carbono C(6) e o oxigénio do carbono C(4') de uma molécula de celulose adjacente situada num plano 002 vizinho (**Figura 1.4**).^[9]

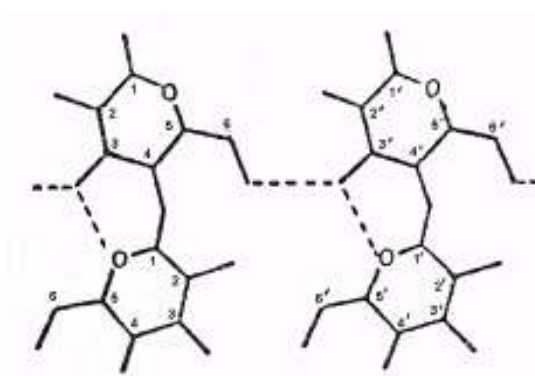


Figura 1.4 - Pontes de hidrogénio inter-molecular na celulose I, no plano 002.^[9]

O grau de cristalinidade (determinado por espectroscopia de raios-X ou ressonância magnética nuclear) representa a proporção relativa de polímero com regiões altamente ordenadas. A estrutura cristalina e o grau de cristalinidade variam com a origem e/ou pré-tratamento da amostra de celulose.

A célula unitária da celulose I, contém 4 resíduos de glucose e tem uma estrutura cristalina como a exemplificada na **Figura 1.5(a)**. As distâncias entre planos da célula

unitária bem como a notação usual, estão representadas na **Figura 1.5(b)**. Esta estrutura corresponde a uma célula unitária monoclinica com dimensões para o eixo a de 0.835 nm, 1.03 nm para o eixo b, 0.79 nm para o eixo c, e um ângulo β de 84°. ^[8]

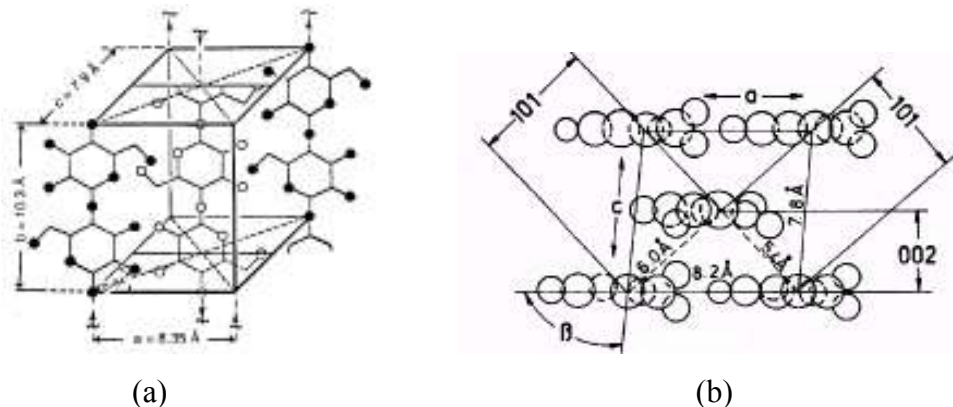


Figura 1.5 - Célula unitária da celulose I e planos da célula unitária da celulose I. ^[8]

A celulose pode no entanto adoptar outras estruturas cristalinas (**Figura 1.7**) com alteração das dimensões dos eixos a e c e dos ângulos entre eles. A celulose II, pode ser obtida em solução aquosa por adição de solventes apropriados ou em condições fortemente alcalinas (swelling). A celulose II tem uma maior densidade de pontes de hidrogénio inter-moleculares, devido à disposição das cadeias na célula unitária, e é termodinamicamente mais estável, pelo que a passagem de celulose I a II é praticamente irreversível.

O swelling da celulose em água ou em meios não-aquosos pode ocorrer apenas nas zonas amorfas de maior desordem ou pode atingir também as zonas cristalinas (swelling inter e intracristalino, respectivamente). No primeiro caso, o aumento do peso e volume da amostra resultam do preenchimento dos poros e da ruptura de ligações interfibrilares, enquanto, que no segundo, podem ocorrer mesmo alterações ao nível da célula unitária. Em quaisquer dos casos, quimicamente, o swelling da celulose é em parte limitado pela competição no estabelecimento de pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo de uma cadeia de celulose e a água e os grupos hidroxilo de outra cadeia celulósica (**Figura 1.6**). ^{[8][9]}

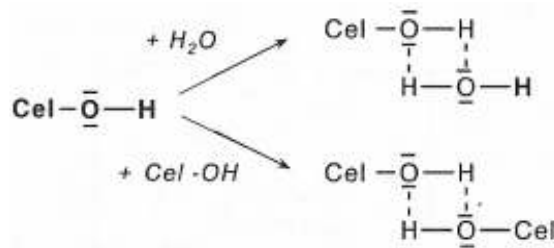


Figura 1.6 - Esquema ilustrativo da competição pelas pontes de hidrogénio entre os grupos OH de uma cadeia de celulose e a água e os grupos OH de outra cadeia. ^[8]

De salientar que o swelling em meios orgânicos nomeadamente álcoois é em geral inferior pelo que é usual o intumescimento em água para aumentar o volume poroso, que depois é mantido com uma alteração de solvente para um solvente orgânico (em particular, um álcool como o etanol para remoção de água). ^[8]

Existem ainda mais dois tipos de configurações estruturais da celulose são elas a celulose do tipo III e celulose do tipo IV e ambas podem ser obtidas a partir da celulose I ou II. ^[8]

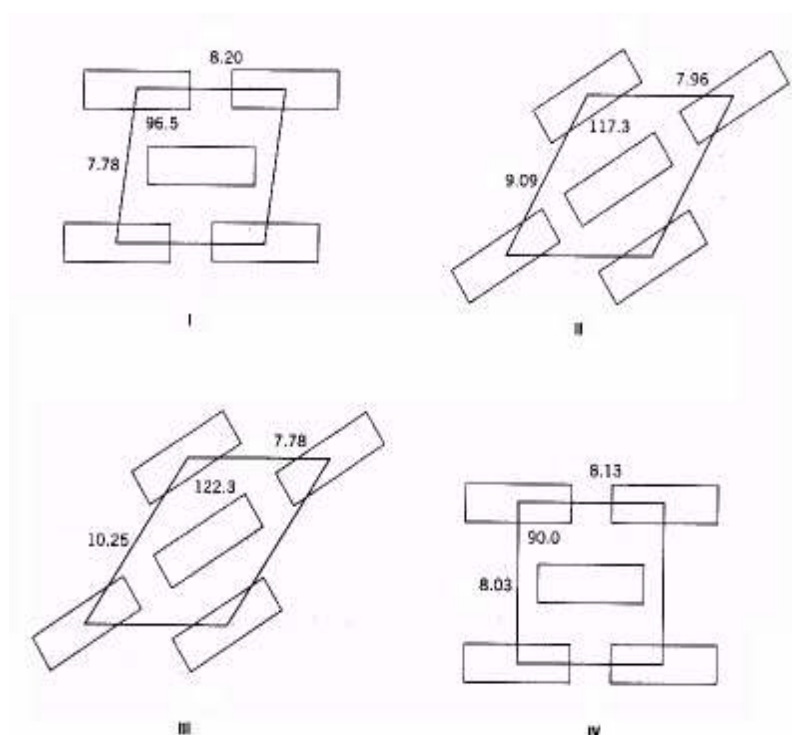


Figura 1.7 - Célula unitária da celulose I-IV. ^[16]

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido é uma técnica muito útil na investigação do grau de ordenamento supramolecular da celulose (directamente proporcional ao grau de cristalinidade). O sinal correspondente a cada um dos C(1), C(4) e C(6) é dividido num pico estreito correspondente à zona cristalina e um pico alargado correspondente à zona amorfa. Em pastas de papel produzidas pelo processo kraft, a partir do *Eucalyptus globulus*, a celulose é constituída por zonas cristalinas alternadas com zonas amorfas, pelo que, se obtêm espectros de RMN de ^{13}C idênticos ao apresentado na **Figura 1.8**.

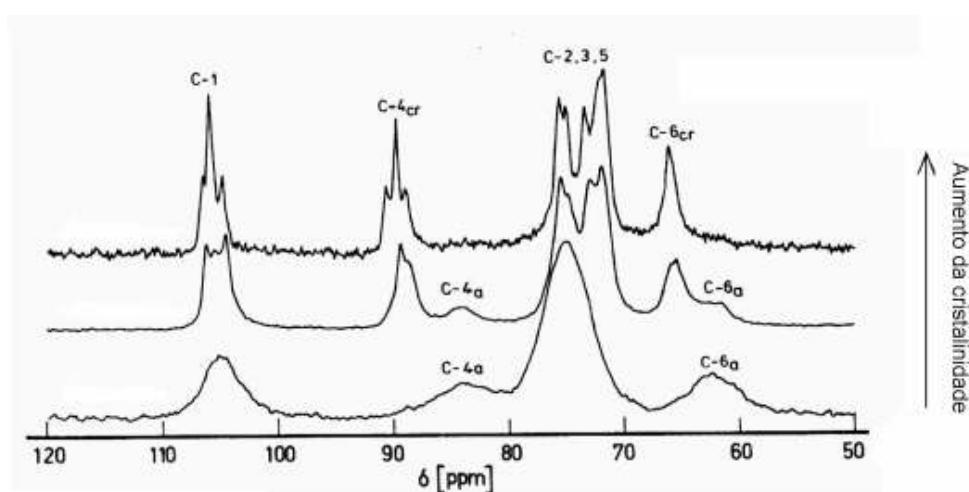


Figura 1.8 - RMN de ^{13}C da celulose I.^[8]

O conhecimento da estrutura supramolecular da celulose é também fundamentado em espectros de infravermelho. Na **Figura 1.9** é representado um espectro típico da celulose e a atribuição das principais bandas.

As bandas bem definidas e intensas a 3200 e 2900 cm^{-1} são atribuídas à vibração linear dos grupos OH e CH, respectivamente, dos vários resíduos de anidroglicose. A vibração linear correspondente ao CO é por vezes sobreposta com a banda correspondente à água adsorvida pela pasta e situa-se aproximadamente nos 1650 cm^{-1} . Na zona “fingerprint” são visíveis as bandas correspondentes a deformações angulares, nomeadamente, dos grupos CH_2 e CH.^[9]

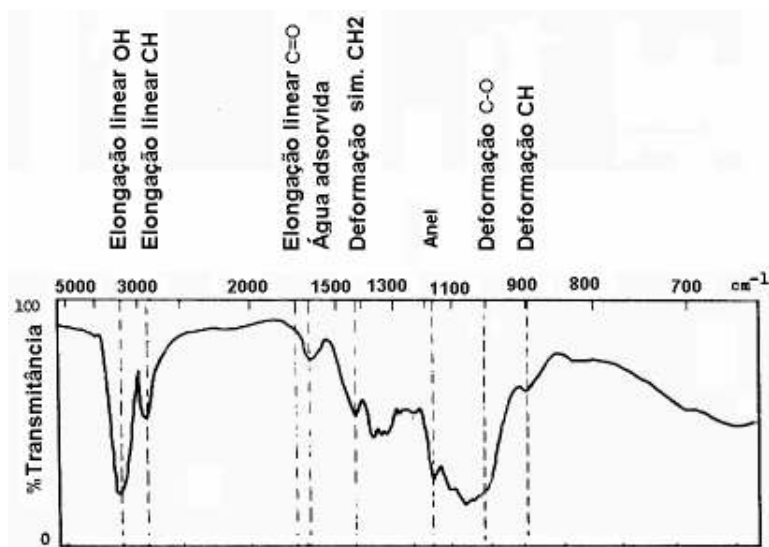


Figura 1.9 - Espectro de FTIR da celulose.^[9]

1.1.6. Centros reativos da celulose

Na celulose existem os chamados centros reativos que conferem a reatividade à celulose. Estes centros activos são constituídos pelos três grupos hidroxilo que estão presentes em cada unidade de anidroglicose. A reactividade da celulose é idêntica à da glucose sendo no entanto necessário considerar que, devido às ligações covalentes entre as várias unidades de glucose, a extensão das reacções é em geral muito inferior. Ocorre apenas uma funcionalização parcial que pode seguir distribuições diferentes em unidades de anidroglicose diferentes, ao longo da mesma cadeia de celulose ou entre cadeias distintas (**Figura 1.10**).^[8]

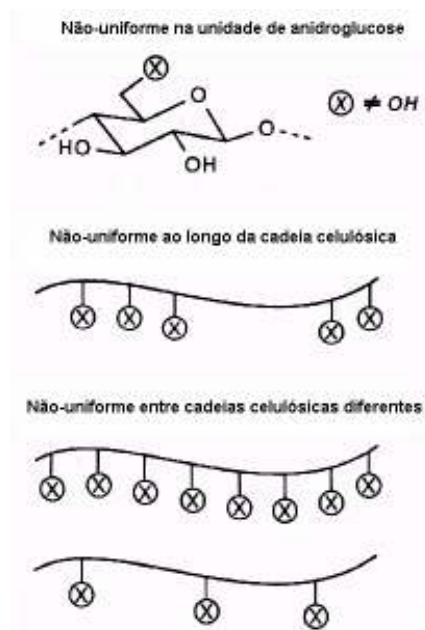


Figura 1.10 - Distribuição da funcionalização de grupos hidroxilo.^[8]

De salientar que para além da reactividade da celulose, a utilização de materiais lenhocelulósicos como fonte de fibra celulósica, implica a identificação dos grupos funcionais potencialmente reactivos.

A **Figura 1.11** ilustra um esquema sugerido por Hon^[17] para exemplificar os grupos funcionais de materiais lenhocelulósicos, dos quais são apontados como potencialmente reactivos os grupos OH da celulose e lenhina, o carbono γ das cadeias carbonadas saturadas, bem como alguns carbonos do anel das unidades fenilpropano da lenhina.

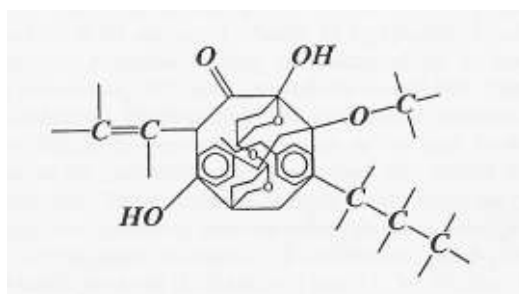


Figura 1.11 - Esquema simplificado dos grupos funcionais de materiais lenhocelulósicos.^[17]

Considerando que as fibras celulósicas contêm zonas cristalinas e zonas amorfas, e que as zonas cristalinas são responsáveis pela densidade, rigidez e resistência à tracção das fibras, é de esperar que as reacções decorram mais rapidamente nas zonas de maior

desordem (amorfas).^[8] Por esta razão, é comum baixar a ordem supra-molecular e/ou eliminar algumas ligações inter-fibrilares, para promover as reacções com a celulose o que é vulgarmente realizado por um processo de refinação^[8]. Este processo pode ser definido como sendo o tratamento mecânico aplicado às fibras celulósicas em meio aquoso, fazendo passar a suspensão fibrosa entre duas superfícies metálicas, uma fixa e outra móvel, alinhadas na direcção do caudal de pasta.^[18] Esta operação remove a parede primária das fibras, promovendo o aparecimento à superfície de fibrilas das camadas secundárias (S_1) e (S_2) o que torna a parede da fibra mais porosa permitindo o seu intumescimento.^[8]

1.1.7. Componentes não celulósicos da madeira

As **hemiceluloses** são o elo de ligação entre a celulose e a lenhina na parede celular e estão presentes essencialmente na camada (S_1) e na parte exterior da camada (S_2), a sua função essencial é a de suporte. São heteropolissacarídeos maioritariamente ramificados, amorfos, solúveis em água e/ou soluções aquosas alcalinas, sendo facilmente hidrolisáveis em meio ácido aos seus monómeros (açúcares como a D-xilose, D-manose, D-glucose, D-galactose, L-arabinose, ácido 4-O-metil-D-glucurónico, ácido D-galacturónico, e menos frequentemente a L-ramnose e L-fucose).^[5] No caso das hemiceluloses existe uma distinção entre as hemiceluloses de árvores resinosas e folhosas. No caso das folhosas estas são constituídas por 15-30% de glucuronoxilanas e 2-5% de glucomananas, no caso de árvores resinosas estas são constituídas por cerca de 20% de galactomananas e 5-10% de arabinoglucuronoxilanas.

A **lenhina** é uma substância, responsável pela coesão estrutural da madeira, e encontra-se em grandes concentrações na lamela média e em baixas concentrações na parede secundária, mas uma vez que a espessura da parede secundária é muito maior que a da lamela média, é nela que está presente 75-80% da lenhina. É uma substância polimérica amorfa muito ramificada, constituída por unidades monoméricas de fenilpropano, tendo como precursores biossintéticos, o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool *p*-cumarílico (representados na **Figura 1.12**).^[5]

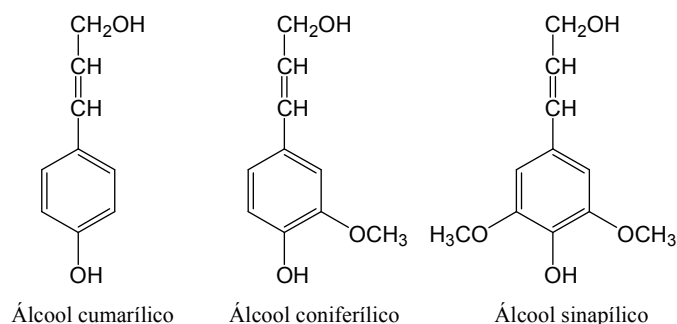


Figura 1.12 - Precursores das unidades de fenilpropano da lenhina. ^[5]

A polimerização entre os precursores, no caso das folhosas, ocorre com predomínio do álcool sinapílico sob o coniferílico na presença de pequenas quantidades de álcool cumarílico. No caso das resinosas predomina essencialmente o álcool coniferílico com presença de pequenas quantidades de álcool cumarílico. O álcool coniferílico dá origem a unidades derivadas do guaiacilpropano (G), o álcool sinapílico origina unidades derivadas do seringilpropano (S) e o álcool *p*-cumarílico dá origem a unidades derivadas do *p*-hidroxifenilpropano (H). ^[5]

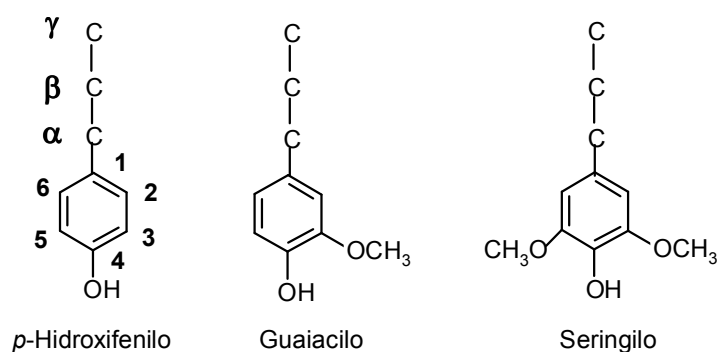


Figura 1.13 - Unidades aromáticas da lenhina. ^[5]

Estas unidades interligam-se entre si, de várias formas, pelo que se verifica a presença de ligações do tipo éter, éster e carbono-carbono, algumas delas suficientemente frágeis facilitando a despolimerização da lenhina em compostos de peso molecular inferior, solúveis em meio alcalino. ^[5] Estudos recentes indicam que a madeira de *E. globulus* possui uma lenhina com proporção molar H:G:S de 2-3:12-16:82-86. ^[19]

Existem ainda os compostos **extractáveis**, os quais podem ser divididos em três grupos: os alifáticos (ex:alcanos, álcoois, ácidos gordos saturados e insaturados, na forma

livre ou esterificada, ceras), os terpenos e terpenoides (ex: esteróis) e os compostos fenólicos (ex: ácidos fenólicos, flavonoides, taninos, lenhanos e estilbenos).^{[5][6]} Estes representam uma fracção minoritária da madeira, podendo ser solúveis em solventes orgânicos como o etanol ou acetona (lipofílicos), ou em água (hidrofílico).

As cinzas completam os constituintes da madeira, as quais são essencialmente constituídas por sulfatos, fosfatos, silicatos, oxalatos e carbonatos de cálcio, de potássio e magnésio, embora a sua composição dependa da composição dos solos e condições climáticas.^[20]

1.2. Produção industrial de pasta e de papel

Na indústria de produção de pasta de papel, a celulose é isolada a partir da madeira por processos de digestão química que dissolvem a lenhina envolvendo transformações e clivagens químicas, permanecendo a celulose no estado sólido com algum grau de degradação. Este processo de deslenhificação envolve vários passos com aumento sucessivo da especificidade de interacção dos agentes químicos com as espécies a dissolver.^[8]

1.2.1. Preparação da madeira

As árvores são cortadas na floresta, desramadas e o tronco é cortado em toros com dimensões variáveis consoante a unidade fabril, o tipo de matéria-prima e a finalidade do produto a obter.

A primeira etapa é o descascamento, que tem como função retirar a casca dos toros.

A casca constitui cerca de 10-15% do peso total da árvore, contém impurezas (p.e. areias), tem um baixo teor de fibras úteis e tem elevado teor de taninos, e como tal, é separada e encaminhada para caldeiras de biomassa para geração de vapor e energia eléctrica.

Os toros são depois lavados e destroçados originando aparas, de forma a melhorar a futura impregnação dos produtos químicos e do vapor no interior das estilhas da madeira. A última etapa do processo de preparação de madeiras é a crivagem que tem como objectivo, evitar o aparecimento nas etapas seguintes de aparas com dimensões inadequadas que dificultem o processo, dando origem por exemplo a um grande número de incozidos. As aparas são depois encaminhadas para o digestor para produção de pasta crua.^[21]

1.2.2. Produção de Pasta Crua: cozimento

O principal objectivo do cozimento é a separação das fibras celulósicas o que implica a remoção da maior parte da lenhina. A necessidade dos reagentes químicos serem

transportados para o interior das aparas, justifica uma etapa inicial de pré-vaporização efectuada no impregnador. No caso do processo de cozimento ser o processo kraft ou sulfato, as aparas de madeira são cozidas no digestor a uma temperatura de cerca 160-170 °C com um licor branco, que consiste numa solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio a pH próximo de 14. As estilhas no fim do cozimento já se encontram bastante deslenhificadas, sendo então posteriormente lavadas e crivadas para remoção de incozidos. De salientar a existência de outros processos de cozimento (ex: sulfito) com condições operacionais diferentes, tal como se pode verificar na **Tabela 1.1**. A elevada quantidade de lenhina que não é degradada durante este processo (10%), designada por lenhina residual, implica que a pasta crua produzida seja sujeita a mais uma etapa processual conhecida como branqueamento. ^{[21][22]}

Tabela 1.1 - Quadro resumo das condições operacionais de cozimento pelo método ao Sulfito.^[5]

Método	pH	Bases alternativas	Reagentes activos	Temperatura máxima (°C)	Tempo a temperatura máxima (horas)	Rendimento em pasta para resinosas (%)
Sulfito ácido	1-2	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , NH_4^{+}	HSO_3^{-} , H^{+}	125-145	3-7	45-55
Bissulfito	3-5	Mg^{2+} , Na^{+} , NH_4^{+}	HSO_3^{-} , H^{+}	150-170	1-3	50-65
Sulfito neutro	6-9	Na^{+} , NH_4^{+}	HSO_3^{-} , SO_3^{2-}	160-180	0,25-3	75-90
Sulfito alcalino	9-13	Na^{+}	SO_3^{2-} , OH^{-}	160-180	3-5	45-60

1.2.3. Branqueamento da pasta

O branqueamento é um processo químico aplicado a pastas cruas para aumentar a sua brancura por remoção da lenhina residual e eliminação de estruturas cromóforas (estruturas contendo ligações duplas conjugadas). Os agentes químicos oxidantes mais utilizados são: o hipoclorito de sódio (NaClO), o oxigénio (O), o peróxido de hidrogénio (P), o dióxido de cloro (D), o cloro (C) e o ozono (Z). Uma vez que um dos objectivos nesta fase é atingir um elevado grau de brancura com um gasto de reagentes mínimo, é vulgar utilizar-se uma sequência predefinida de branqueamento. Existem assim tipicamente duas sequências conforme se use ou não o cloro elementar. São então identificadas as sequências ECF (“Elemental Chlorine Free”) e as sequências TCF (“Total Chlorine Free”), dentro destas existem ainda várias possibilidades de combinação de agentes de branqueamento. Para sequências ECF apresentam-se algumas possibilidades: DEDED; ODEDE; ODED e para sequências TCF podemos ter também as seguintes combinações: OOEopP; OZEopP; OQZP. No final de uma sequência típica a pasta é lavada, sendo a pasta branqueada daí resultante, essencialmente constituída por celulose, hemiceluloses e quantidades vestigiais de lenhina (0.1-0.3% com o processo de cozimento kraft). ^{[21][23]}

1.2.4. Produção de papel

A produção de papel começa vulgarmente com a preparação do Stock. Este inclui processos como a desfibrção, a refinação e a adição de cargas minerais, pigmentos, agentes de colagem, auxiliares de retenção e drenagem e ainda aditivos de resistência em seco e ao húmido.

Como cargas minerais podemos ter por exemplo o caulino, o talco e os calcários (CaCO_3) naturais ou sintéticos. Como pigmentos para adição ao papel, são utilizados vulgarmente o caulino calcinado, o silicato sintético e o dióxido de titânio.

Para os agentes de colagem é necessário fazer uma distinção entre a colagem em meio ácido e em meio neutro/alcalino. Se a colagem for feita em meio ácido o mais usual é a utilização da colofonia; em meio neutro/alcalino são empregues o AKD e o ASA.

Existem ainda os auxiliares de retenção/drenagem, tais como as poliacrilamidas (PAM) ou a polietileneimina (PEI), os aditivos de resistência em seco, dos quais são bem

conhecidos os amidos e as poliacrilamidas (PAM) e ainda aditivos de resistência em húmido, como as resinas de ureia-formaldeído e as de melanina-formaldeído.

Depois de terem sido adicionados à pasta desfibrada e refinada estes aditivos com vista à melhoria das propriedades finais do papel, a pasta segue então para a caixa de chegada. Esta caixa de chegada, conforme o seu funcionamento, pode ser aberta ou pressurizada e tem como objectivo a distribuição da pasta na mesa de formação, sendo a mais conhecida mesa de formação, a de Fourdrinier. Nesta mesa é então retirada alguma da água que acompanha a pasta. Segue-se a prensagem e a secagem, ambas com vista à eliminação da humidade da pasta até cerca dos 10%. No processo de calandragem a folha já formada é homogeneizada de um lado e do outro. Em algumas fábricas, depois de formada a folha, são dados os tratamentos superficiais finais, dependendo do papel final a obter. Como ultima fase de todas, a folha de papel é bobinada em grandes rolos e segue para armazém.

1.3. Síntese sol-gel

“Para que todo o potencial do método sol-gel seja atingido é necessário transformar a arte da síntese em Engenharia de Reações”.^[24]

O método denominado sol-gel baseia-se na hidrólise de um precursor (elemento metálico rodeado por ligandos do tipo O-R) ou de uma mistura de precursores que tem a capacidade química de passar de sol (dispersão de partículas sólidas ou poliméricas num líquido) a gel (rede sólida contínua que rodeia e suporta a fase líquida), com posterior remoção do solvente.^[25]

Os precursores químicos de que se fala para este método são frequentemente divididos em quatro tipos:

- I. $\text{Si}(\text{OR})_4$, tetra-alcoxisilanos (**Tabela 1.2**) para formação de redes inorgânicas de sílica baseadas em ligações Si-O-Si,
- II. $\text{M}(\text{OR})_4$ com $\text{M}=\text{Al}$, Zr , Ti , Sn , etc. (excepto o Si), para formação de redes inorgânicas de óxidos de metal M-O-M,
- III. Precursores químicos para formação de redes inorgânicas funcionalizadas com grupos orgânicos,
- IV. Precursores químicos para formação de redes inorgânicas reticuladas envolvendo grupos orgânicos.^[26]

Tabela 1.2 - Propriedades físicas de alguns tetraalcoxisilanos.^[27]

Nome	Fórmula	Mw	bp	d (20°)	Solubilidade
Tetrametoxisilano TMOS	$\begin{array}{c} \text{MeO} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OMe} \\ \text{MeO} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OMe} \end{array}$	152.2	121	1.02	Álcoois
Tetraetoxisilano TEOS	$\begin{array}{c} \text{EtO} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OEt} \\ \text{EtO} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OEt} \end{array}$	208.3	169	0.93	Álcoois
Tetra-n-propoxisilano	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	264.4	224	0.916	Álcoois
Tetra-n-butoxisilano	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	320.5	115	0.899	Álcoois

O método sol-gel é um método bastante sensível às inúmeras variáveis quer químicas quer físicas de todo o processo, sendo por esta razão, muito importante começar por escolher o precursor adequado para se atingir o produto final. Desde que se consiga controlar estas principais variáveis passa-se a conseguir definir muito melhor a micro estrutura do produto final que poderá servir para produzir filmes ópticos, suportes para catalisadores, corpos cerâmicos, etc. ^[24] e a química de superfície, superfície essa que se poderá utilizar para ligação de grupos orgânicos funcionais, metais com actividades catalíticas, grupos com actividade biológica para separação cromatográfica de drogas ou ADN. ^[24]

Existem algumas metodologias standard para a síntese sol-gel:

1. Gelificação de uma dispersão de partículas coloidais e secagem à pressão atmosférica.
2. Hidrólise e policondensação de um alcóxido seguido de uma secagem do gel em condições supercríticas.
3. Hidrólise e policondensação de um alcóxido seguido de um envelhecimento e secagem à pressão atmosférica.

Observando as duas ultimas metodologias indicadas verifica-se que estas apenas se distinguem pela maneira como o solvente é removido do gel formado, tomando duas designações diferentes os géis daí resultantes, cada um com características muito próprias. Designa-se por aerogel o gel resultante do método 2, em que a remoção do solvente é feita em condições supercríticas, daí que a sua rede sólida não entre em colapso, tem uma baixa densidade (p.e. 80Kg/m^3) e um volume poroso de 98%. Toma a designação de xerogel o gel obtido por remoção de solvente recorrendo a evaporação à pressão atmosférica, ou seja por simples secagem. Esta secagem faz com que o solvente abandone os poros do gel provocando uma contracção na rede polimérica formada. ^[25]

O método sol-gel típico compreende várias fases: reacções de hidrólise e condensação, seguido de gelificação, envelhecimento, secagem, desidratação ou estabilização química e por fim de densificação. ^{[25][28]}

1.3.1. Hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

Para se hidrólisar um precursor líquido (por exemplo: TEOS) ou uma mistura de precursores (por exemplo: TEOS e TMOS) em água e na presença de um catalisador ácido ou básico, tem de se utilizar um co-solvente (exemplo: etanol) pois é necessário um solvente comum para homogenizar a solução uma vez que os alcóxidos de silício são imiscíveis em água.

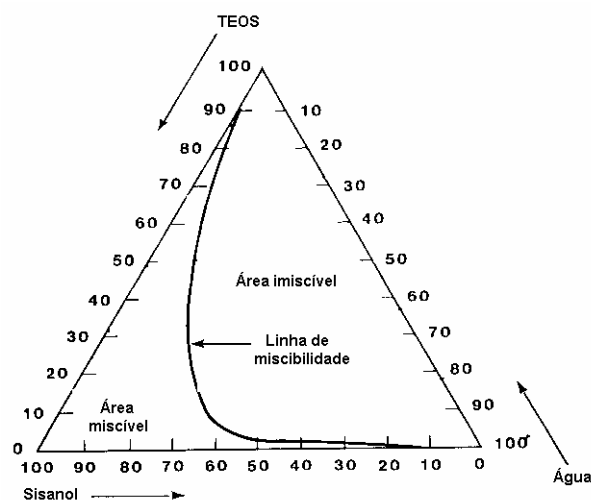
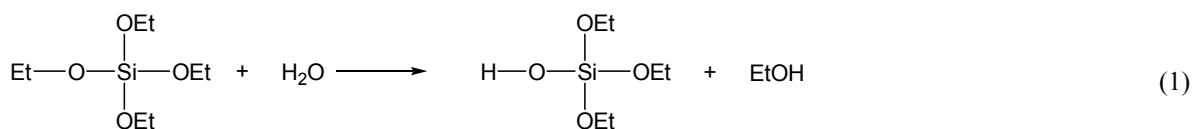
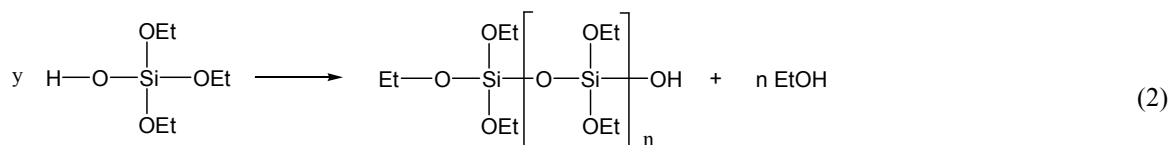


Figura 1.14 - Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS, H₂O, Sisanol (95% EtOH, 5% água). Para o etanol puro a linha de miscibilidade desloca-se para a direita. ^[27]

Tipicamente numa fase inicial de hidrólise do TEOS em água acontece a substituição dos grupos alcóxido por grupos hidroxidos, segundo a reacção 1.

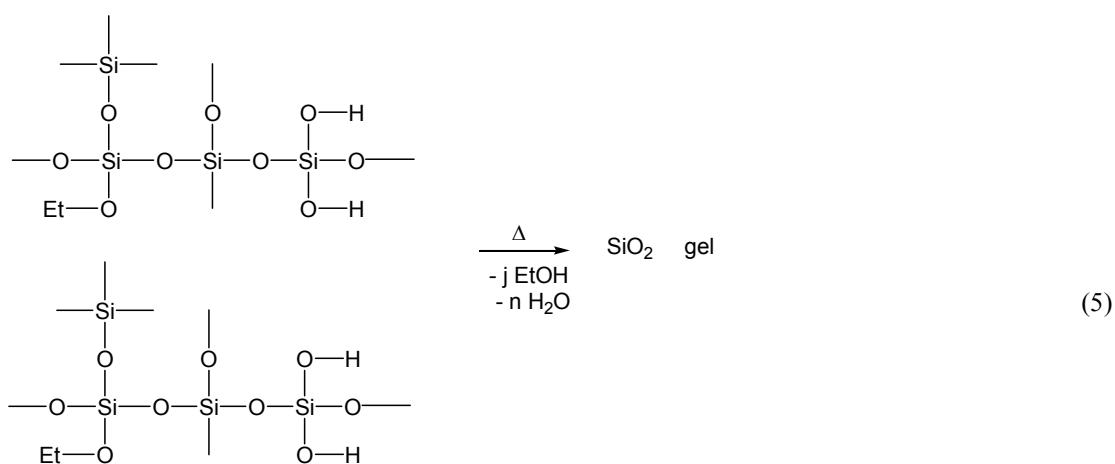
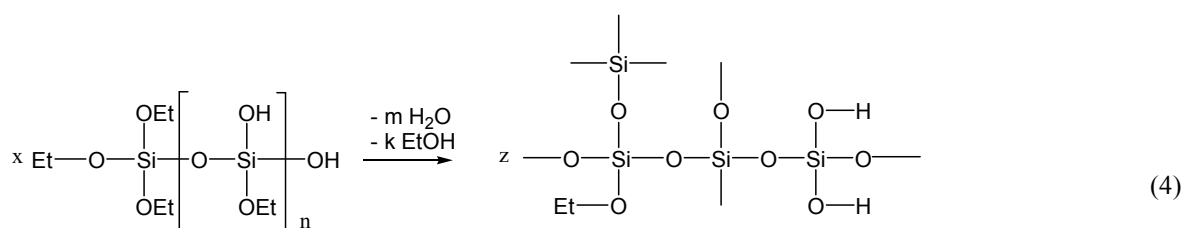
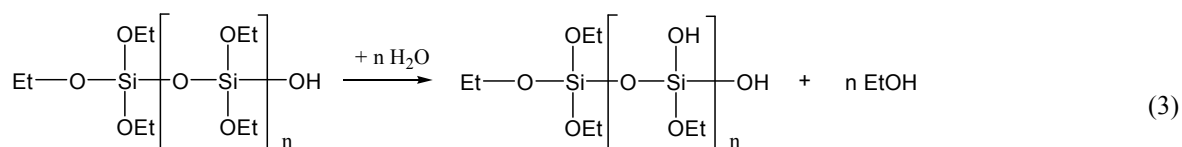


Com a formação das primeiras espécies hidrolisadas podem-se iniciar reacções paralelas de condensação, com formação de ligações siloxano $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, de acordo com a reacção 2.

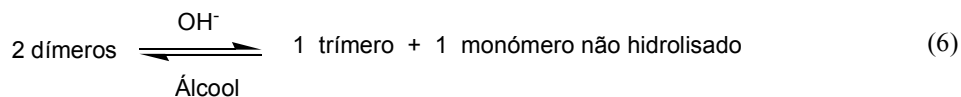


onde $y=n+1$ e $n=1,2,3\dots$

Os produtos das reacções (1) e (2) reagem simultaneamente entre si, em reacções de policondensação, podendo dar origem a SiO_2 , tal como se representa nas reacções 3, 4 e 5.^{[25][27]}



Em sistemas catalisados em meio alcalino podem ocorrer reacções paralelas de redistribuição (reacção 6), que poderão justificar a presença de grupos OEt, por exemplo, nos materiais finais, correspondentes à hidrólise incompleta do alcóxido.^[27]



O polímero na sua forma final poderá ser linear ou ramificado conforme a funcionalidade que possuir. O termo funcionalidade corresponde à reatividade que os vários grupos ligados podem ter. No caso concreto de um alcóxido de metal, este pode ser bifuncional, trifuncional ou tetrafuncional (ex: TEOS). Um precursor bifuncional apenas pode originar polímeros lineares ou cíclicos, enquanto que os outros podem originar redes tridimensionais. ^{[25][27]}

Estes produtos condensados têm uma sequência típica de polimerização: dímeros, trímeros lineares, trímeros cíclicos, tetrameros cíclicos e outras partículas coloidais de tamanho superior. ^{[16][25]} Os arranjos cíclicos mais comuns da unidade estrutural SiO_4 , correspondem a anéis contendo 4 ou 6 átomos de silício, como os exemplificados na **Figura 1.15**. ^[29]

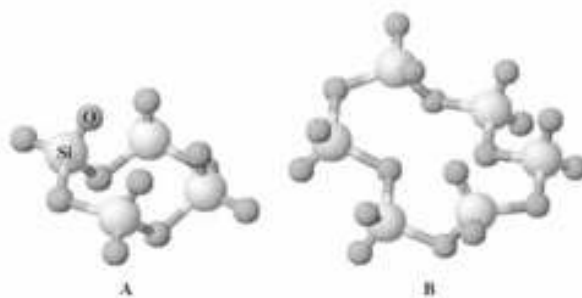


Figura 1.15 - Esquema dos arranjos cíclicos mais comuns da unidade estrutural SiO_4 : com 4 (A) ou 6 (B) átomos de Si. ^[29]

À superfície, a sílica pode ser constituída por grupos silanóis vicinais, geminais ou isolados (**Figura 1.16**). Um silanol isolado corresponde a um grupo OH ligado a um átomo de silício Q^3 (é usual a terminologia Q^n para representar um átomo de Si ligado a n átomos de oxigénio, cada um deles ligado a um outro átomo de Si), em que a distância entre grupos silanóis vizinhos não permite o estabelecimento de pontes de hidrogénio. Este grupo é normalmente identificado por espectroscopia de infravermelho com o aparecimento de uma banda a ca. 3750 cm^{-1} ^[27]. Os silanóis vicinais são grupos OH ligados também a átomos de silício Q^3 , mas com estabelecimento de pontes de hidrogénio entre si.

Os silanóis geminais correspondem a dois grupos OH ligados a um átomo de silício Q^2 [27]. A remoção dos grupos OH vicinais e geminais é conseguida por aquecimento: os grupos OH ligados por pontes de hidrogénio condensam libertando H_2O a cerca de 170° [28].

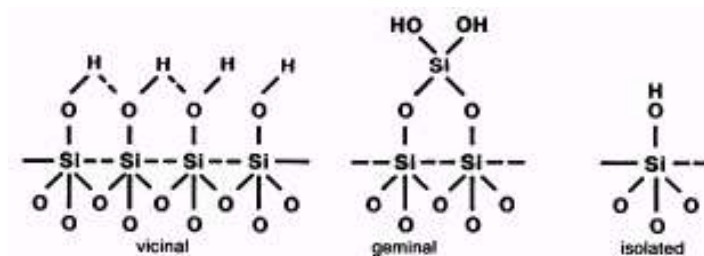


Figura 1.16 - Tipos de silanóis mais comuns presentes na superfície da sílica [27]

A estrutura dos materiais sintetizados pelo método sol-gel é dependente de um grande número de parâmetros processuais, dos quais se destacam a razão $H_2O:Si$, o tipo de catalisador, o pH da mistura reaccional, o impedimento estereoquímico, o efeito indutivo e o tipo de solvente (descritos a seguir).

1.3.1.1. Efeito da razão $H_2O:Si$ em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

A razão molar H_2O/Si , (r), é uma variável fundamental para controlar as reacções envolvidas no método sol-gel. Para $r < 2$, a reacção de condensação com produção de etanol é favorecida, enquanto que para $r \geq 2$, é favorecida a reacção de condensação com formação de H_2O . [27][30]

Teoricamente a conversão completa dos alcóxidos de silício a SiO_2 implica a reacção de 2 moles de H_2O por cada mole de precursor [31]; contudo o que se tem verificado na prática é que esta razão molar nem sempre é suficiente, muito provavelmente devido à formação de espécies intermediárias. [32] Por outro lado, seria de esperar teoricamente que um aumento da razão $H_2O/TEOS$ favorecesse a reacção de hidrólise [27][33]. No entanto, o que se verifica é que com este aumento, está-se a diminuir a concentração do silício e com isso reduzindo as velocidades de reacção, quer de hidrólise quer de condensação, e consequentemente aumentando o tempo de gelificação, t_{gel} [27], quando a relação $H_2O/TEOS > 4$ (**Figura 1.17**)

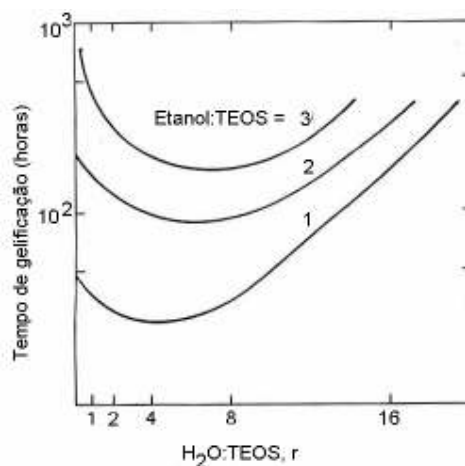


Figura 1.17 - Tempo de gelificação para sistemas catalisados em meio ácido, em função da razão molar $H_2O:TEOS$ e da razão molar Etanol/ $TEOS$.^[27]

Vários autores observaram que o aumento de r aumenta a estrutura porosa de um gel, que é mantida após o processo de secagem.^{[28][34][35][36]} Por outro lado, segundo Rubio^[28], razões molares $H_2O/TEOS$ baixas, no processo de secagem, têm um efeito benéfico no processo de polimerização, provavelmente devido ao facto das moléculas de H_2O estarem ligadas aos grupos OH por pontes de hidrogénio, retardando o processo de polimerização entre grupos Si-OH adjacentes.

1.3.1.2. Efeito do pH em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

As reacções de hidrólise de alcóxidos de silício e posterior condensação das espécies hidrolisadas são realizadas na presença de ácidos ou bases, minerais ou do tipo alcóxidos de titânio ou vanádio.^[27]

A utilização de compostos do tipo heteropoliácidos para catalisar as reacções envolvidas em métodos sol-gel constitui uma abordagem inovadora e pode revelar-se muito promissora. Os heteropoliácidos (HPA) mais comuns são baseados em polioxometalatos com uma estrutura do tipo Keggin, de fórmula geral $XM_{12}O_{40}^{m-}$ (em que X é o átomo central, por exemplo, Si^{4+} , P^{5+} , etc; e M é o ião metálico, por exemplo, Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc.). Estas estruturas são compostas por um tetraedro XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 , com diâmetros $\sim 10\text{\AA}$. Para fins catalíticos, nomeadamente catálise ácida,

tem sido frequentemente utilizado o ácido fosfotungstico, de fórmula $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Em soluções aquosas e na maioria dos casos em soluções orgânicas, este catalisador está completamente dissociado, com uma acidez de Brønsted superior à dos ácidos minerais usuais ou aos correspondentes oxoácidos dos elementos que os constituem. Outros HPA tais como o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ou o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ possuem uma acidez inferior ao $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

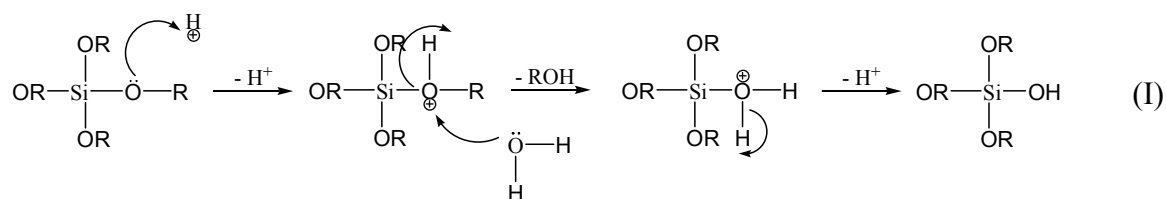
A sílica tem o seu ponto isoeléctrico a pH 2, significando por isso que os grupos silanol à superfície estão na sua maioria protonados a pH inferior a 2 e desprotonados a pH superior a 2. Este valor de pH correspondente ao ponto isoeléctrico da sílica funciona como fronteira entre a chamada catálise ácida do processo de polimerização ($\text{pH} < 2$) e catálise alcalina ($\text{pH} > 2$).^[32] O efeito do pH na estrutura morfológica e na porosidade dos xerogéis foi alvo de extensos estudos, sendo actualmente bem conhecido. A $\text{pH} \sim 2$, o tempo de gelificação atinge o seu valor máximo, diminuindo à medida que o pH aumenta e a pH entre 3-8 o processo de gelificação ocorre rapidamente, com formação de géis mesoporosos.^{[27][37]}

A porosidade de um gel depende das velocidades relativas de hidrólise e condensação. Quando a condensação é rápida (pH entre 3-8), surgem espécies mais ramificadas, que originam estruturas menos densas, com dimensões de poros maiores. Para pH inferior a 2, em que as reacções de hidrólise são mais rápidas, formam-se espécies menos ramificadas dando origem a materiais menos porosos.^{[27][32][37]}

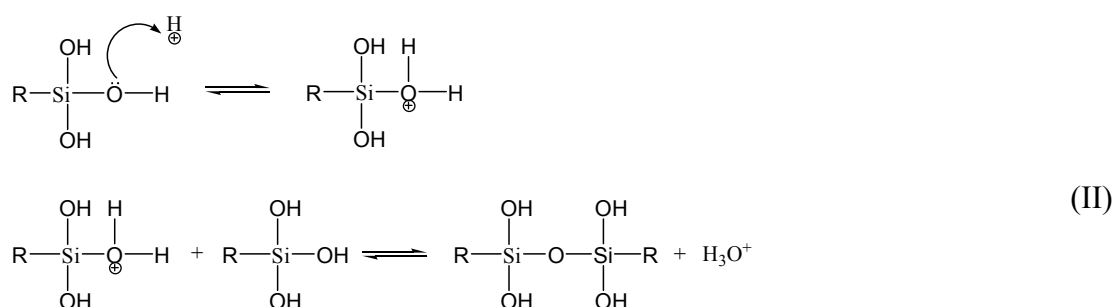
1.3.1.3. Mecanismo de hidrólise e condensação a $\text{pH} \leq \text{pH}$ isoeléctrico da sílica

As reacções de hidrólise envolvem os grupos alcóxido, que em condições ácidas estão protonados. O silício fica mais electrofílico sendo por isso mais susceptível de ser atacado pela água.

O mecanismo I que se apresenta em seguida traduz a substituição nucleofílica bimolecular (tipo $\text{S}_\text{N}-2$).^[27]



O mecanismo II traduz as reacções de condensação que nestas condições de catálise ácida, ocorrem também por substituição nucleofílica, envolvendo os grupos silanol de monómeros ou oligómeros, que se encontram protonados, e ainda espécies neutras.



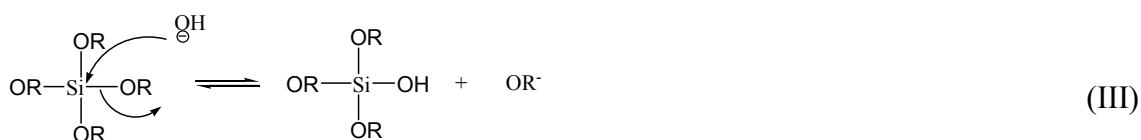
Com o aumento do grau de substituição (grupos OR por OH), dá-se uma redução dos impedimentos estereoquímicos, o que conduz a um aumento da velocidade de reacção de hidrólise. Por outro lado, a reacção de condensação, também ela fortemente influenciada por efeitos indutivos e impedimentos estereoquímicos, diminui de velocidade com o aumento do tamanho dos oligómeros resultantes da condensação.

Para valores de r superiores a 4, a hidrólise completa dos monómeros é atingida rapidamente e as reacções de condensação ocorrem por agregação cluster-cluster entre monómeros hidrolisados, dando origem a estruturas pouco ramificadas. As reacções de condensação são irreversíveis uma vez que a dissolução (hidrólise das ligações siloxano) de trímeros e polisilicatos superiores é muito baixa; estas estruturas estão estabilizadas cineticamente embora não estejam em equilíbrio, pelo que o seu rearranjo não é permitido devido à dificuldade de clivagem das ligações e por não haver monómeros livres para preencher espaços vazios. No caso de valores de r inferiores a 4, a reacção de condensação é iniciada antes da reacção de hidrólise estar completa levando assim a que espécies não completamente hidrolisadas se comecem a condensar entre si, dando origem a estruturas

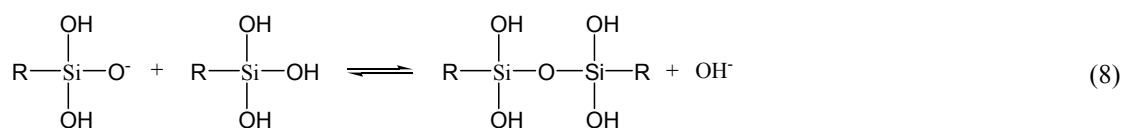
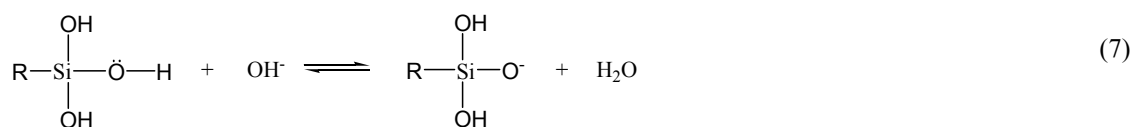
menos ramificadas que as anteriores devido à presença de grupos OR, que contribuem para a diminuição da funcionalidade das espécies. ^[27]

1.3.1.4. Mecanismo de hidrólise e condensação a pH > pH isoeléctrico da sílica

Em meio alcalino, a molécula de água sofre dissociação com formação de aniões hidróxido que tem um comportamento nucleofílico. Em reacções de hidrólise, estes aniões atacam o átomo de silício, ocorrendo a substituição do grupo OR⁻ por OH⁻, segundo três possíveis mecanismos: S_N2-Si (mecanismo III), ou S_N2^{**}-Si ou S_N2*-Si que envolvem uma espécie estável intermédia pentacoordenada correspondente à ligação do grupo OH antes da saída de um grupo OR. ^[27] Os mecanismos S_N2^{**}-Si e S_N2*-Si geram uma carga negativa implicando uma elevada sensibilidade aos impedimentos estereoquímicos e efeitos indutivos. A existência de pontes de hidrogénio entre o anião alcóxido e o solvente pode favorecer a substituição do anião OR⁻ por OH⁻.



As reacções de condensação ocorrem por ataque nucleofílico do silanol não protonado a um silicato neutro (reacções 7 e 8). A acidez do silanol depende dos grupos substituintes ligados ao átomo de silício. Quando grupos OR ou OH são substituídos por OSi, a redução da densidade electrónica no átomo de silício aumenta a acidez dos protões dos silanóis restantes.



Para valores de r superiores a 4, a hidrólise das espécies poliméricas é completa. As reacções de condensação ocorrem preferencialmente entre espécies pouco ácidas e espécies fortemente ácidas protonadas, justificando uma agregação preferencial do tipo monómero-cluster. Os monómeros existentes resultam da dissolução de grupos do tipo Q^1 e de reacções de redistribuição. No caso de o valor de r ser inferior a 4 obtém-se normalmente uma rede polimérica com grupos não hidrolisados, o que se pode contornar com uma segunda adição de água, que promoverá a hidrólise completa desses grupos não hidrolisados e consequentemente permitirá o crescimento do polímero.^[27] Em reacções de condensação confirma-se que a velocidade é minimizada para pH 1.5 e maximizada a pH 4-5.^{[27][33]}

O controlo da estrutura química do material final é muitas vezes atingido com o conhecido método sol-gel em duas etapas. Este é o método mais utilizado hoje em dia e consiste na manipulação do pH da mistura: inicialmente a extensão da reacção de hidrólise é maximizada a pH ácido ou seja abaixo do ponto isoelétrico da sílica e posteriormente, com adição de uma base, favorece-se a reacção de condensação colocando o valor do pH ligeiramente acima do ponto isoelétrico da sílica. Para se utilizar este método com vista à obtenção de um material final com elevado grau de reticulação é necessário garantir que as reacções de condensação só se iniciam quando quase todos os grupos OR já tenham sido hidrolisados.^{[27][29]} Um exemplo, de entre vários estudos já realizados, é a preparação de xerogéis por este método^[29]. A preparação de xerogéis é muitas vezes associada a materiais pouco porosos, com elevado grau de contracção durante a secagem e muito instáveis quando expostos à humidade.

A existência de grupos OR que não reagiram, e que durante a secagem são sujeitos a hidrólise devido à presença de água na estrutura, e a condensação incompleta dos grupos OH, justifica a instabilidade observada nestes materiais quando expostos à humidade^[29]. Recentemente, foram preparados materiais deste tipo com elevada estabilidade e aumento da porosidade, por manipulação do pH, inicialmente com HCl e depois com NH_3 . Este método tem-se demonstrado ser muito eficiente na manipulação morfológica dos materiais, com efeitos surpreendentes na estabilidade química.^[29]

1.3.1.5. Impedimento estereoquímico e efeito indutivo em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

Sabe-se actualmente que a hidrólise de alcóxidos silanos é fortemente influenciada pelo tamanho dos grupos alquila e pelo grau de reticulação dos polímeros.^[27] O investigador Kusakabe demonstrou, que a hidrólise de alcóxidos com cadeias carbonadas mais longas se processa de forma mais rápida em condições ácidas e que o tamanho de poro dos géis sintetizados apenas com TEOS, é muito inferior aqueles que são obtido na presença de precursores com cadeias carbonadas mais longas (ex: octil-, dodecil- e octadeciltriétoxisilano).^[30] Alguns ensaios de hidrólise de precursores do tipo $(CH_3)_x(C_2H_5O)_{4-x}Si$ evidenciaram a influência de efeitos indutivos consoante o grau de substituição de grupos alquila dadores de electrões.^[27] Estes estudos confirmam que, em condições ácidas, a velocidade de hidrólise diminui ao longo do tempo, devido à sucessiva substituição por grupos mais aceitadores de electrões (**Figura 1.18**). Em reacções de condensação foi demonstrado que os efeitos estéreos predominam sobre os indutivos.^[27]

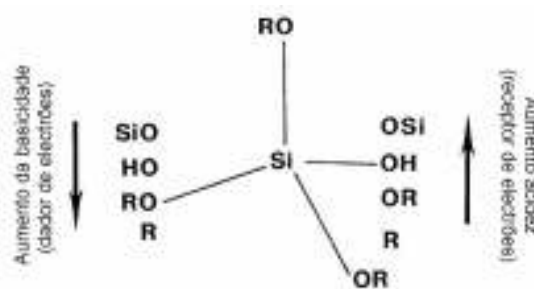


Figura 1.18 - Efeito indutivo dos substituintes ligados ao átomo de silício.^[27]

1.3.1.6. Efeito do solvente em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

De forma a evitar as separações de fases líquido-líquido durante as reacções iniciais de hidrólise e para controlar as concentrações de Si e H_2O , que influenciam a cinética das reacções, é vulgarmente utilizado um co-solvente orgânico^[27] que tem por missão permitir a total miscibilidade da água com o alcóxido de metal (imiscíveis).

O poder de solvatação é influenciado pela polaridade, pelo momento dipolar e pela presença de protões disponíveis. Os solventes mais polares, como água, etanol ou formamida, são normalmente mais utilizados para solvatar espécies mais polares como os silicatos tetrafuncionais.^[27] As reacções de hidrólise são catalisadas pelos iões hidróxido ou por iões hidrónio e o estabelecimento de pontes de hidrogénio entre o solvente e estes iões reduz a actividade do catalisador.^{[16][27]} Por outro lado, sabe-se que os solventes próticos estabelecem pontes de hidrogénio com os grupos silanol nucleofílicos desprotonados, e que os apróticos estabelecem pontes de hidrogénio com os grupos silanol electrofílicos protonados. Os solventes próticos retardam assim as reacções de condensação catalisadas em meio alcalino e promovem as reacções catalisadas em meio ácido, enquanto que os solventes apróticos comportam-se exactamente de maneira inversa.^[27]

1.3.2. Etapas finais do método sol-gel

Após a hidrólise e a condensação seguem-se as seguintes etapas do método sol-gel: gelificação, envelhecimento, secagem, desidratação ou estabilização química e densificação^[25]. Dependendo do tipo de material e das propriedades finais pretendidas, estas etapas podem ser todas realizadas ou apenas uma parte.

Gelificação: Agregação dos clusters, formados na etapa anterior de condensação, com a formação de super clusters, o qual se passa a designar por gel. Deste processo decorre um aumento brusco da viscosidade. O tempo necessário para que se atinja a gelificação, t_{gel} , depende da temperatura, do solvente e do pH, aumentando com o tamanho molecular do solvente e/ou do alcóxido e diminuindo drasticamente com o aumento da quantidade de água.^[25]

Envelhecimento: alteração contínua da estrutura e propriedades do material, devido à permanência do solvente nos poros do gel. Normalmente o processo de envelhecimento é acelerado com um tratamento térmico, pois aumentando a temperatura aumenta-se a velocidade de reacção de condensação^[25]. Poderá no entanto ser retardado com a presença de líquidos orgânicos que absorvem os grupos silanol e inibem a condensação. Durante o processo de envelhecimento podem ocorrer em separado ou em

simultâneo os seguintes processos: policondensação, sinerese, “coarsening” ou transformações de fase. ^{[25][27]}

Secagem: Este processo é em teoria dividido em três estágios. No primeiro estágio a velocidade de evaporação do solvente é em geral constante, sendo por isso denominado CRP (constant rate period). Nesta fase a diminuição de volume é igual ao volume de líquido perdido por evaporação e termina quando se atinge o máximo de contracção do gel. ^[27] O segundo estágio corresponde à migração do solvente que ainda permanece nalguns poros para a superfície do material, onde ocorre a evaporação. O último estágio corresponde à libertação dos últimos vapores, ainda com ligeira perda de massa até se atingir o equilíbrio. ^[25] Como já foi referido, é geralmente no processo de secagem que ocorre a contracção do gel devido à remoção de água e solvente que se encontravam na estrutura. A consequente condensação de grupos OH e degradação térmica de grupos OR que não reagiram também contribuem para esse efeito. ^{[25][31]}

A utilização de alcóxidos modificados com grupos orgânicos (ex: metiltrietoxisilano) tem sido estudada ^{[38][39]}, uma vez que se verificou que estes originam estruturas menos sujeitas a efeitos de contracção. Os grupos orgânicos estão ligados covalentemente ao átomo de silício tornando esta ligação não hidrolisável, o que implica uma diminuição no grau de reticulação e um consequente aumento da plasticidade do material, pelo que durante a secagem a densificação é favorecida. ^{[39][40]}

O processo de **estabilização química e térmica** é extremamente importante devido à elevada concentração de grupos hidroxilo na superfície dos poros. Através do passo de estabilização química consegue-se remover os grupos hidroxilo que ainda se encontram à superfície e recorrendo ao tratamento térmico consegue-se reduzir a área superficial para que o material não venha a sofrer posteriores alterações reversíveis na sua estrutura.

A **desidratação** do material envolve a remoção de água adsorvida e a remoção dos grupos hidroxilo quimicamente ligados. As características de hidratação/desidratação do sistema sílica gel/água são conhecidas: a partir dos 170°C a água adsorvida é eliminada e ocorre condensação dos grupos Si-OH; aos 400°C é iniciado o processo de decomposição (irreversível) dos resíduos orgânicos e ocorre também alguma desidratação; e finalmente, acima dos 850°C a remoção dos grupos hidroxilo é completa. A desidratação completa da

sílica gel é importante porque, ao eliminar os grupos hidroxilo que existiam na superfície, torna-se a sílica hidrofóbica e portanto mais estável à humidade. ^[25]

A **densificação** é o último dos estágios do processo sol-gel e corresponde a um tratamento térmico entre 1000-1700°C, passando o material na forma de gel para um material vítreo ou cerâmico. A sílica gel preparada em meio ácido tem áreas superficiais maiores e contém mais água do que a preparada em meio alcalino iniciando o seu processo de densificação mais cedo (aos 200°C). ^[25]

1.3.3. Formação de filmes por métodos sol-gel

A formação de filmes para revestimentos de superfícies tem a intenção de melhorar ou alterar as propriedades finais do híbrido. Foram realizados vários estudos, com matrizes orgânicas diferentes, com o objectivo de aumentar a estabilidade química, ^{[14][32]} mecânica e/ou térmica^[41], entre outras. A deposição dos filmes formados pode ser realizada através de dois procedimentos principais. O primeiro é o revestimento por imersão (DC- dip coating) e consiste em mergulhar o material a ser coberto numa solução contendo espécies já ramificadas. O segundo é conhecido como revestimento por centrifugação (SC-spin coating) e consiste em depositar as espécies já ramificadas sobre o material de base, sendo depois espalhadas de uma forma uniforme com movimentos rotacionais.

O DC pode ser realizado em sistema descontínuo ou contínuo, tal como se representa nas **Figuras 1.19 e 1.20**. O processo descontínuo compreende cinco etapas: inicialmente o suporte é imerso numa solução contendo espécies já ramificadas dando início à deposição do filme. Quando o suporte é retirado ocorre a drenagem do líquido e evaporação. A utilização de solventes voláteis implica que o processo de evaporação seja simultâneo com os restantes estágios.^[27] O processo em contínuo é mais simples que o anterior uma vez que o principal estágio é o de imersão do suporte e os estágios em que se dá o início da deposição; enquanto que a drenagem não têm tanta influência no filme formado.

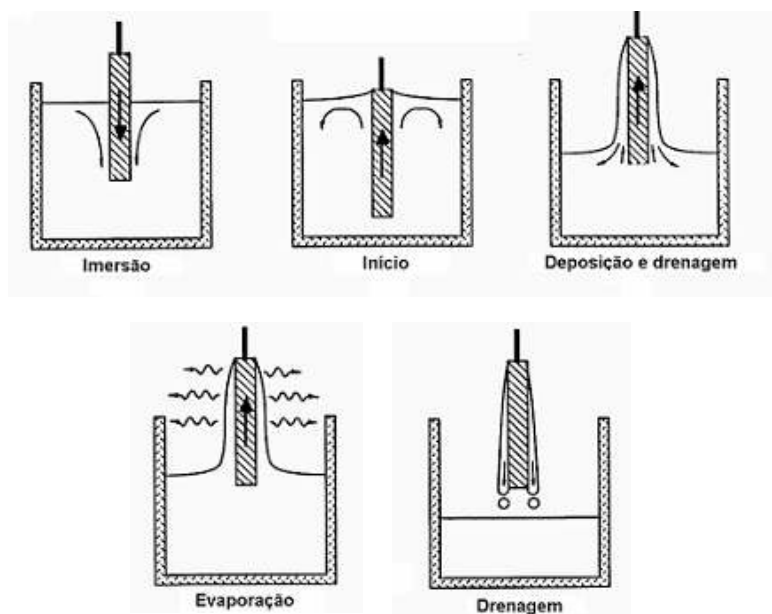


Figura 1.19 - Etapas de um processo descontínuo de revestimento por imersão. ^[27]

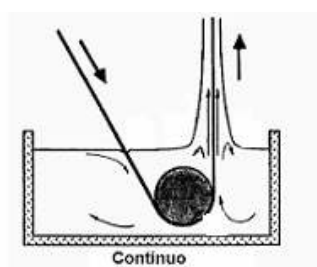


Figura 1.20 - Etapas de um processo contínuo de revestimento por imersão. ^[27]

No processo de revestimento por centrifugação (**Figura 1.21**) podem distinguir-se quatro etapas: inicialmente é feita a deposição da solução contendo espécies já ramificadas num suporte; numa segunda etapa, por centrifugação, o líquido flui radialmente devido à força centrífuga (spin-up); de seguida o excesso de líquido é encaminhado para o perímetro e sai por um processo chamado de spin-off, obtendo-se assim filmes com espessuras bastante uniformes. O processo de evaporação acompanha novamente os vários estágios. ^{[27][42]}

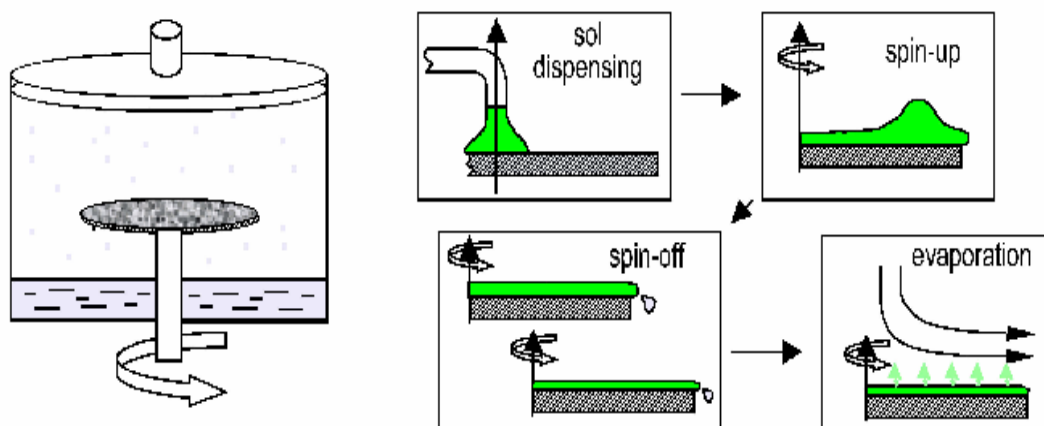


Figura 1.21 - Estágios de um processo de *Spin Coating*^[27]

A microestrutura do filme depende do grau de polimerização e ramificação das espécies em solução imediatamente antes do contacto, e das velocidades relativas de evaporação e condensação durante a formação do filme. Por sua vez, o processo de evaporação influencia as reacções de condensação que são responsáveis pelas propriedades mecânicas, por aumentarem a resistência à compactação.^{[27][32][42]} Durante a formação do filme a velocidade de condensação pode ser controlada por ajuste do pH. A diminuição do pH faz diminuir a velocidade das reacções de condensação diminuindo assim a porosidade. Foi verificado que a secagem lenta de polímeros muito ramificados depositados a pH 3.5, onde as velocidades de condensação são elevadas, resulta num aumento da porosidade.^[27] As reacções de condensação são ainda favorecidas com a maximização da extensão das reacções de hidrólise anteriores, porque minimizam a quantidade de grupos OR que não reagiram.^[31]

1.4. Materiais híbridos de matriz celulósica preparados pelo método sol-gel

Como já se viu anteriormente o método sol-gel tem sido bastante utilizado pelas suas características muito próprias para a preparação de materiais híbridos com diferentes composições e com objectivos muito diferentes. Contudo na literatura não há muitas referências à síntese de materiais híbridos orgânico/inorgânico com base em pastas kraft de *Eucalyptus globulus* pelo método sol-gel, tendo sido encontrados apenas dois artigos. Um deles referente à síntese e caracterização de híbridos celulose/sílica por catalise com heteropoliácidos^[43]; um outro artigo referente à incorporação de polioxometalatos num híbrido funcionalizado de celulose/sílica^[44]. Todos os outros estudos fazem referência à preparação de materiais com base em derivados da celulose como por exemplo hidroxipropilcelulose^{[45][46]} e acetato de celulose^[36].

O trabalho realizado por Sónia Sequeira teve como objectivo sintetizar híbridos celulose/sílica pelo método sol-gel, tendo por base uma matriz de celulose proveniente de pasta Kraft de *Eucalyptus globulus*, numa reacção catalisada por heteropoliácidos e a caracterização desses mesmos híbridos. No seguimento da utilização de pastas Kraft de *Eucalyptus Globulus* como matriz celulósica foi realizado o trabalho por José Gamelas com vista à incorporação de polioxometalatos num híbrido celulose/sílica funcionalizada. Nestes dois trabalhos, verificou-se entre outras coisas, que a celulose ficou mais hidrofóbica e a sua estabilidade térmica também aumentou.

Em 1994 Shoichiro Yano preparou materiais do tipo hidroxipropilcelulose/sílica pelo método sol-gel usando como precursor da sílica o TEOS e comparou as propriedades mecânicas tais como a resistência à tracção e a elongação na fractura dos materiais sintetizados com as propriedades de misturas de hidroxipropilcelulose e microesferas de vidro, confirmando que a interacção entre a fase orgânica e inorgânica confere ao material híbrido um aumento de resistência à tracção. Verificou ainda que a elongação na fractura diminui fortemente com o aumento da quantidade de TEOS no material híbrido. No entanto para quantidades de TEOS superiores a 60% não foi possível formar filmes, porque os materiais formados eram extremamente quebradiços. Mais tarde em 1996, Yano conjuntamente com Kodomari, estudou as isotérmicas de adsorção de água a 30°C e concluiu que os materiais híbridos mantiveram a natureza hidrofílica do polímero utilizado.

Shojaie preparou e caracterizou uma série de filmes de híbridos de acetato de celulose (AC) com sílica preparada *in situ* pelo método sol-gel, usando TEOS como precursor químico, tendo concluído desse estudo que as propriedades mecânicas e a resistência dos materiais híbridos a solventes orgânicos como acetonas entre outros, são superiores às do acetato de celulose.

Zoppi e Gonçalves tiveram mais interesse em estudar a formação de membranas com acetato de celulose que possuíssem uma boa resistência mecânica essencialmente a solventes orgânicos, e por último que resistissem à colmatação biológica (biofouling), tendo preparado para o efeito híbridos de acetato de celulose/sílica pelo método sol-gel. Concluíram que a permeação do fluxo de água tinha diminuído pela incorporação da fase inorgânica na matriz de acetato de celulose e que o crescimento dos fungos não tinha sido substancialmente inibido pela presença da fase inorgânica na membrana.

Tshabalala produziu filmes de sílica à superfície da madeira, com o objectivo de diminuir o carácter hidrofílico do material inicial. Os filmes foram constituídos por polisiloxanos hidrofóbicos preparados por sol-gel a partir do metiltrimetoxisilano e do hexadeciltrimetoxisilano ^[47]. Com este mesmo objectivo, Telysheva sintetizou materiais híbridos pasta sulfito/sílica, tendo verificado que para além da diminuição de adsorção de água, os materiais apresentavam uma resistência mecânica superior à da pasta inicial ^[48].

Kelley, preparou acetato de celulose modificado com isopropóxido de titânio com vista à obtenção de membranas com estabilidades química e mecânica melhoradas, ou com isopropóxido de alumínio, para posterior modificação através da reacção com precursores do tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{L}$, $\text{L} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, etc; ^[49] obtendo-se um material final com uma estabilidade química interessante para ensaios de adsorção.

Em resumo, os trabalhos publicados na preparação de materiais híbridos com base em fibras celulósicas ou seus derivados, pelo método sol-gel, descrevem a utilização de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*, hidroxipropilcelulose e acetato de celulose como matrizes orgânicas, usando, em geral, como precursor químico para síntese da fase inorgânica o TEOS e como catalizadores o HNO_3 e o HCl , sendo as condições reaccionais bem distintas consoante o objectivo de preparação do material.

2. Procedimentos Experimentais

2.1. Síntese de materiais híbridos celulose/sílica

Como fonte de fibra celulósica usou-se pasta branqueada da Soporcel, fornecida pelo Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ). Como precursor químico principal da fase inorgânica usou-se sempre o tetraetoxisilano (TEOS). Em algumas das sínteses efectuadas adicionou-se, ainda, um segundo precursor com grupos funcionais específicos. A pasta branqueada (1 a 2 g) foi inicialmente desfeita em pequenos pedaços e colocada numa certa quantidade de água para se obter uma consistência de 1%. Deixou-se a suspensão durante 24h para promover o intumescimento das fibras.

As soluções inorgânicas foram preparadas num copo de vidro de 250ml, com agitação mecânica (100-150rpm), utilizando 0,5-2 moles de água, acidificada com 0,001-0,005 moles de HNO_3 (catalisador), à qual se adicionou o precursor principal TEOS (0,5-1mol) ou TEOS/Precursor funcional (razão molar=10-30). Esta primeira etapa denominada hidrólise demorou cerca de 30 min, sendo visível a sua conclusão por observação simples da mistura que passa de um aspecto heterogéneo (emulsão) a um aspecto homogéneo. Após o tempo de hidrólise foram adicionadas 0,03-0,05moles de uma base (NH_3) de forma a aumentar o pH da solução, acima do ponto isoeléctrico da sílica (pH=2), dando assim início à segunda etapa do processo reaccional conhecida por condensação. Cerca de 10 a 15min após a adição da base, fez-se a adição das fibras celulósicas provenientes da pasta intumescida, à suspensão coloidal. Em seguida, a agitação foi desligada e efectuou-se uma rápida filtração do material híbrido resultante (celulose/sílica). Os híbridos celulose/sílica foram todos levados à estufa a 105°C durante cerca de 1h para promover a secagem e a desidratação térmica, estabilizando o novo material produzido.

2.2. Caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica

Os materiais híbridos foram caracterizados através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si .

A análise termogravimétrica foi realizada num equipamento Shimadzu TGA-50 com uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre $25\text{-}700^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de N_2 , usando 8-10mg de amostra ($\pm 1\mu\text{g}$)

A Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido (RMN de ^{29}Si) foi realizada num espectrómetro Bruker Avance 400. As amostras foram empacotadas num rotor de zircónio e rodadas a uma frequência de 5kHz segundo o ângulo mágico (MAS). Os parâmetros de aquisição foram: Pulso de $4\mu\text{s}$, tempo de contacto de 8ms, intervalo entre pulsos de 60s.^[50]

A Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN de ^{13}C) foi realizada com uma frequência de 7kHz, no modo CP-MAS, sendo os parâmetros de aquisição: Pulso de $4\mu\text{s}$, tempo de contacto de 2ms e intervalo entre pulsos 4s.^[50]

Os espectros de infravermelho foram realizados num espectrómetro Mattson 7000 com Transformada de Fourier (FT), no modo transmitância, com uma resolução de 4cm^{-1} e 128 varrimentos. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha com KBr.

2.3. Caracterização de algumas amostras de tinta pigmentada para impressões ink-jet

As amostras de tinta pigmentada para ink-jet foram caracterizadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (ver secção 2.2) e com base em medições de tamanho de partículas e potenciais zeta.

A análise de imagem SEM foi realizada num microscópio electrónico FEG-SEM Hitachi S4100, que opera com aceleração 25kV. As amostras líquidas de tinta foram previamente colocadas num filme de carbono, que por sua vez foi colado com cola de carbono a um suporte metálico.

O tamanho de partículas e potenciais zeta foi determinado num equipamento Zetasizer NanoZS da Malvern, tendo sido as amostras previamente diluídas em água e introduzidas numa célula específica para as medições.

2.4. Revestimentos superficiais do papel

2.4.1. Procedimento usado para o revestimento do papel

Utilizou-se um procedimento análogo ao descrito em 2.1 (aumento de escala, 10 vezes) para produzir cerca de 300ml de formulação polimérica, a aplicar sobre a superfície do papel. A reacção foi feita num reactor do tipo tanque agitado de 2L, com motor para agitação, da Elektromotorenwerk Brienzen AG (**Figura 2.1**), usando água, ácido nítrico 65% (catalisador) e TEOS, numa razão $H_2O/TEOS=4$.



Figura 2.1 - Visão geral do reactor utilizado (esquerda), Vaso do reactor de 2L (direita)

Também aqui, foram utilizados precursores de sílica secundários, com grupos funcionais diferentes, em algumas das reacções, o que conferiu a cada revestimento resultados distintos como se virá a descrever. Esta suspensão foi alimentar uma máquina de revestimentos (**Figuras 2.2 e 2.3**) que se encontra no Instituto de Investigação RAIZ, procedendo-se então à deposição da formulação na superfície da folha de papel.

Após o controle das condições necessárias ao revestimento, foram revestidas cerca de 6 folhas de papel por cada formulação. O procedimento foi repetido duas vezes por cada

formulação, afim de se verificar, a reprodutibilidade dos resultados. O papel utilizado para ser revestido foi produzido apenas com colagem interna e tem um tamanho A3, estando amarrado a um suporte metálico na altura do revestimento.



Figura 2.2 - Máquina de revestimento



Figura 2.3 - Entrada do papel na máquina de revestimento (esquerda); Saída do papel (direita).

Após secagem com lâmpadas de infravermelho e condicionamento, as folhas foram cortadas em tamanho A4 e preparadas para serem impressas com as mascaras de teste. As mascaras de teste (**Figura 2.4**) foram concebidas para testar alguns dos parâmetros de impressão que irão ser apresentados e discutidos nas próximas secções.

2.4.2. Avaliação da qualidade de impressão

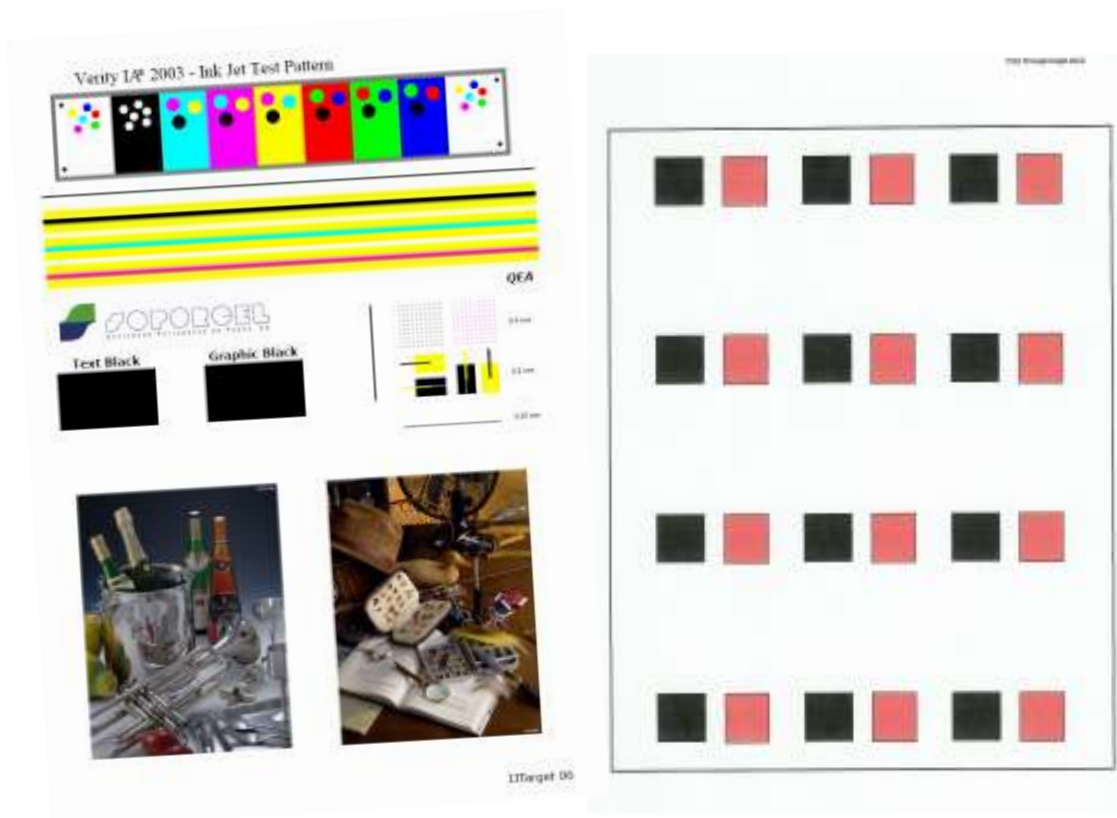


Figura 2.4 - Mascaras de teste impressas nas folhas, para avaliação da qualidade de impressão.

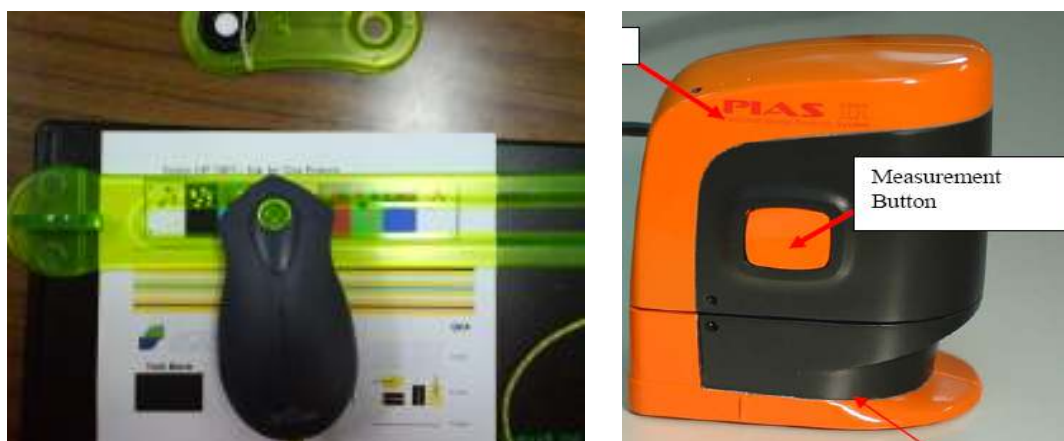


Figura 2.5 - AVA MOUSE (esquerda); QEA PIAS II (direita).

A qualidade de impressão foi avaliada com recurso aos seguintes equipamentos: AVA MOUSE e QEA PIAS II (**Figura 2.5**).

No AVAMOUSE foram medidas as densidades ópticas de impressão, quer do preto quer das chamadas cores (magenta, ciano e amarelo) e determinada a área Gamut pelo método L,a,b (norma ISO 5631 de 2000), a qual é uma medida global da qualidade da cor depois da impressão. Foi ainda avaliado o trespasse (tinta que consegue migrar dentro do papel, desde o lado impresso, até ao lado oposto).

Com recurso ao QEA PIASII (norma ISO/TEC 13660), foram determinados parâmetros como: definição de ponto e linha e o espalhamento da tinta na superfície, reflectido no parâmetro conhecido como inter-color bleed.

2.4.3. Avaliação das características físicas dos papéis

Foram determinados os seguintes parâmetros físicos para os papéis (revestidos e não revestidos), segundo as normas indicadas: gramagem (NP EN ISO 536 de 2001), opacidade (norma ISO 2471 de 1998), coeficiente efectivo de dispersão da luz (CEDL) (norma ISO 9416 de 1998), índice de mão (norma ISO 534 de 2005), Gurley (norma ISO 5636-5 de 2003) e a rugosidade de Bendtsen (norma ISO 8791-2 de 1990).

2.4.4. Determinação de ângulos de contacto e energias de superfície

Os ângulos de contacto dos papéis (revestidos e não revestidos) foram medidos num equipamento designado Surface Energy Evaluation System, pelo método da gota séssil, para três reagentes de teste (água, formamida e diiodometano).

Utilizou-se o modelo de Owens-Wendt (**Anexos Eq. A1**) para determinar a componente polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) da energia de superfície de cada papel. Com base na medição dos ângulos de contacto para vários líquidos e sabendo as componentes polar (γ_l^p) e dispersiva (γ_l^d) das tensões superficiais de cada líquido, as quais se encontram tabeladas, é possível obter as componentes polar e dispersiva da energia de superfície do

papel. Em particular, fazendo um gráfico de $\left[\frac{(1 + \cos(\theta))}{2} \right] \times \left[\frac{\gamma_l^{total}}{\sqrt{\gamma_l^d}} \right]$ vs. $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$ e por ajuste aos pontos, da melhor recta, determina-se γ_s^p e γ_s^d a partir do declive e ordenada na origem, respectivamente (note-se que $\gamma_l^{total} = \gamma_l^p + \gamma_l^d$ e $\gamma_s^{total} = \gamma_s^p + \gamma_s^d$).

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Caracterização dos materiais híbridos celulose/sílica

Os materiais híbridos foram caracterizados, por análises térmicas, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si , segundo os procedimentos apresentados na secção 2.2.

Estes testes serviram para verificar a existência dos grupos funcionais incorporados na rede de sílica, a qualidade da própria sílica (grau de ramificação) e se a estrutura da celulose é ou não afectada com a imobilização da sílica depositada *in situ*.

3.1.1. Termogravimetria

Na **Figura 3.1** são apresentados os termogramas representativos de três híbridos celulose/sílica. Os termogramas mostram um primeiro passo de perda de massa até aproximadamente 150°C, atribuído à saída do solvente. A cerca de 300-350°C observa-se uma segunda perda atribuída à degradação de celulose. Aparentemente, o híbrido celulose/sílica (com TEOS), tem uma estabilidade térmica maior que os outros dois, iniciando a sua degradação a cerca de 350°C.

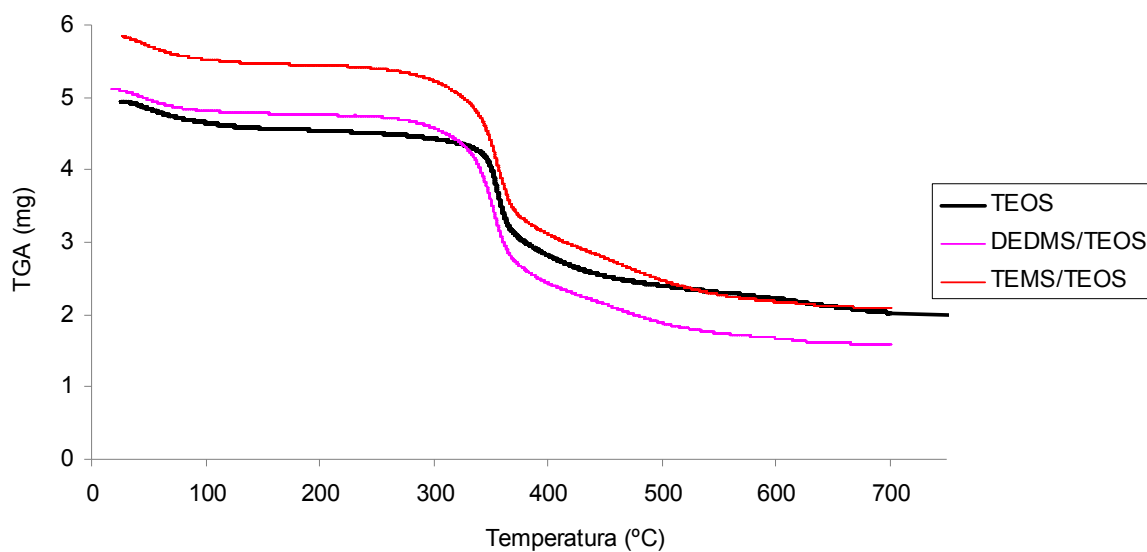


Figura 3.1 - Curvas de análise termogravimétrica dos híbridos celulose/sílica

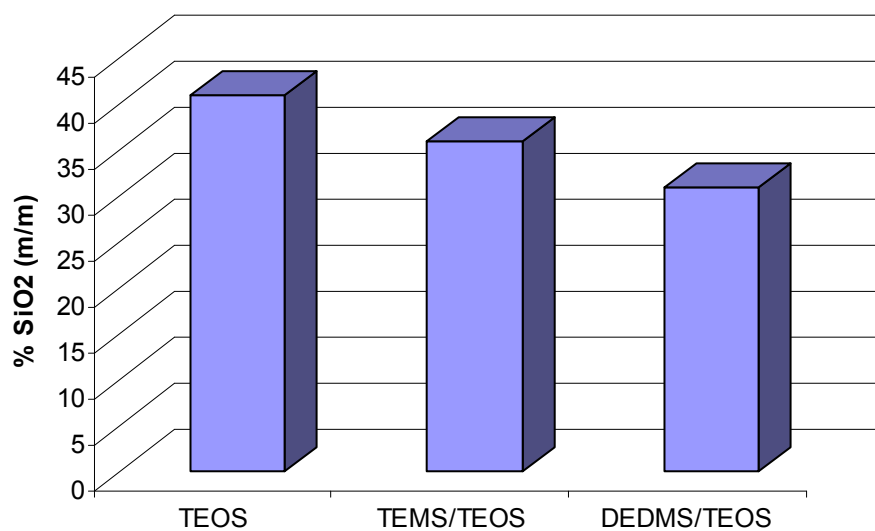


Figura 3.2 - Teor de sílica incorporado nos híbridos celulose/sílica

A percentagem de sílica incorporada nos novos materiais híbridos variou entre 25 a 40%, tendo sido maior para o híbrido celulose/sílica (com TEOS). O valor mais baixo foi obtido quando se usou DEDMS como precursor secundário (**Figura 3.2**).

3.1.2. Espectroscopia de infravermelho

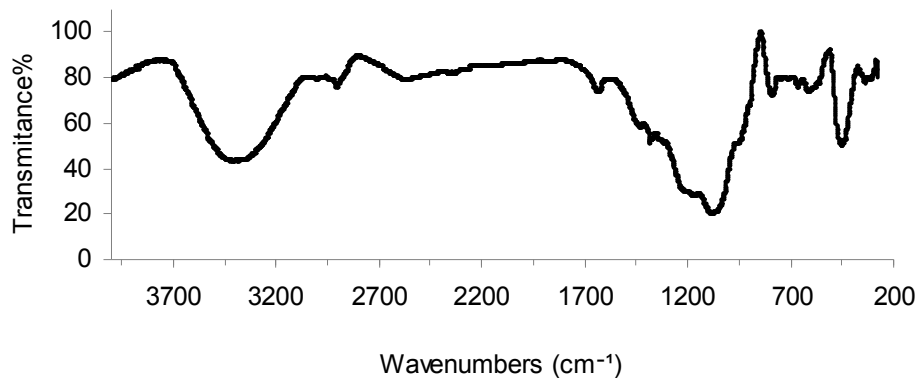


Figura 3.3 - Espectro infravermelho do híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS)

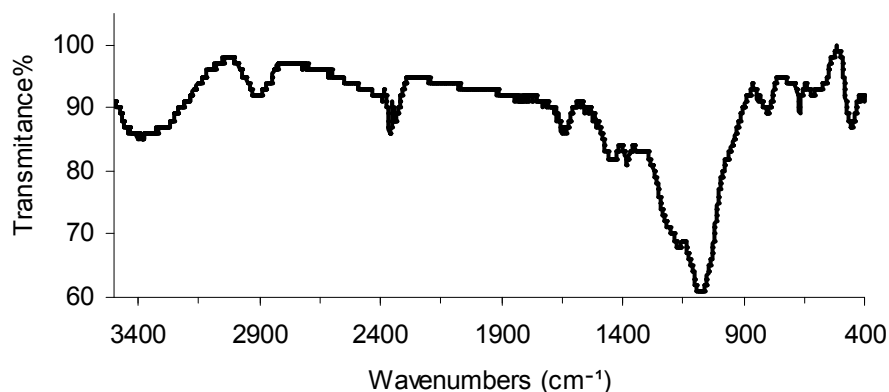


Figura 3.4 - Espectro infravermelho do híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS/TEMS)

Os espectros de IV mostram a presença das bandas características da sílica, designadamente a $\sim 1085\text{cm}^{-1}$, $\sim 795\text{cm}^{-1}$ e 460cm^{-1} , correspondentes às vibrações ν_{as} (Si-O-Si), ν_s (Si-O-Si) e δ (O-Si-O), respectivamente ^[50]. São ainda evidentes nos espectros registados as bandas a $\sim 1640\text{cm}^{-1}$ que confirmam a presença de água, e eventualmente de ligações OH dos álcoois primários e secundários da celulose e a aproximadamente $\sim 3400\text{cm}^{-1}$, devida à elongação linear dos grupos OH do silanol e das moléculas de água presentes.

3.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{29}Si e ^{13}C)

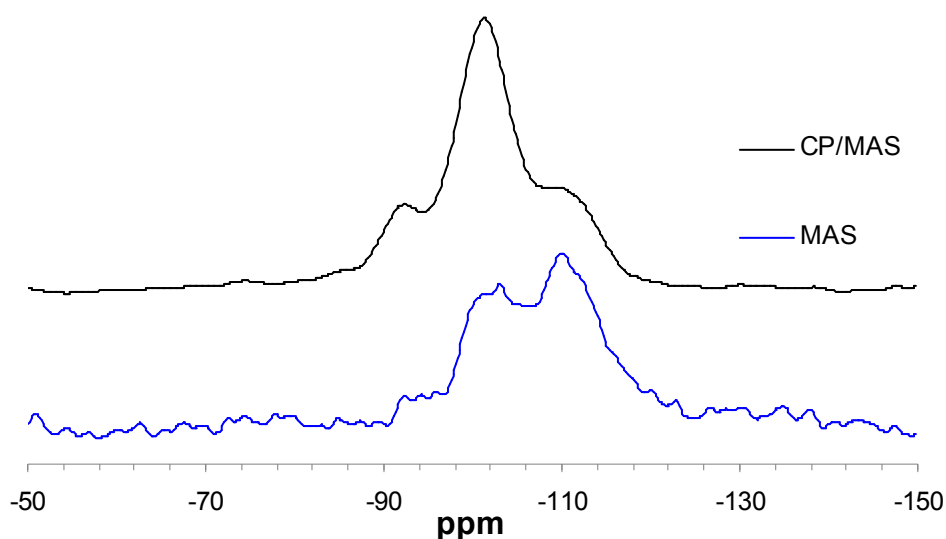


Figura 3.5 - Espectro RMN ^{29}Si de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS)

Através da ressonância magnética nuclear no estado sólido de Si podemos verificar até que ponto a rede de sílica é ou não ramificada. O espectro de RMN CP-MAS de ^{29}Si (**Figura 3.5**) dá-nos uma informação qualitativa sobre o material em análise, mostrando um pico principal a cerca de -101ppm, correspondente a uma estrutura do tipo Q^3 (**Anexo 1**), (a terminologia Q^n representa um átomo de silício ligado a n átomos de oxigénio, cada um deles ligado a um outro átomo de silício). Observam-se mais dois sinais a -92ppm e -110ppm que correspondem a estruturas do tipo Q^2 e Q^4 , respectivamente. O espectro MAS permite obter informação quantitativa da distribuição de cada um dos tipos de Si. Verifica-se que estruturas do tipo Q^3 e Q^4 são predominantes, o que indica a presença de uma sílica com elevado grau de ramificação.

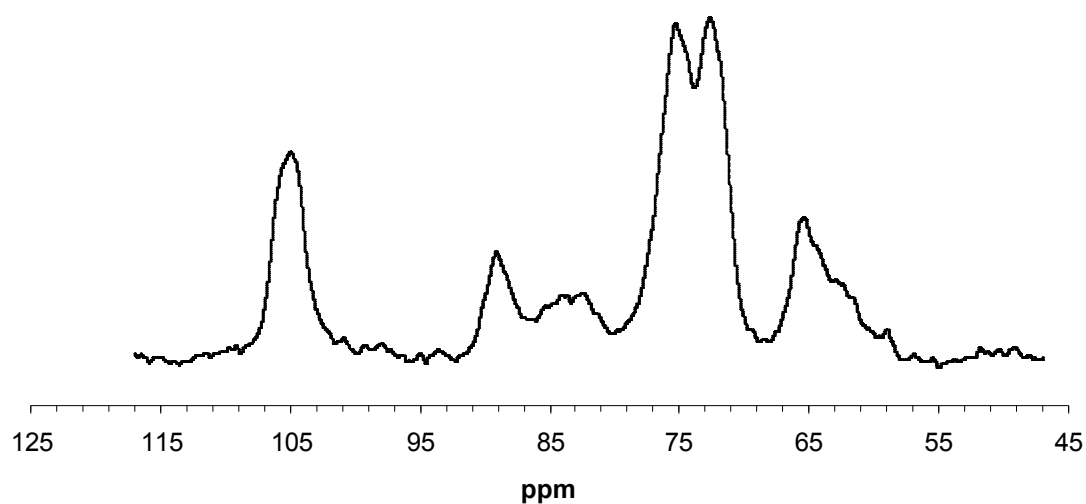


Figura 3.6 - Espectro RMN de ^{13}C de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS)

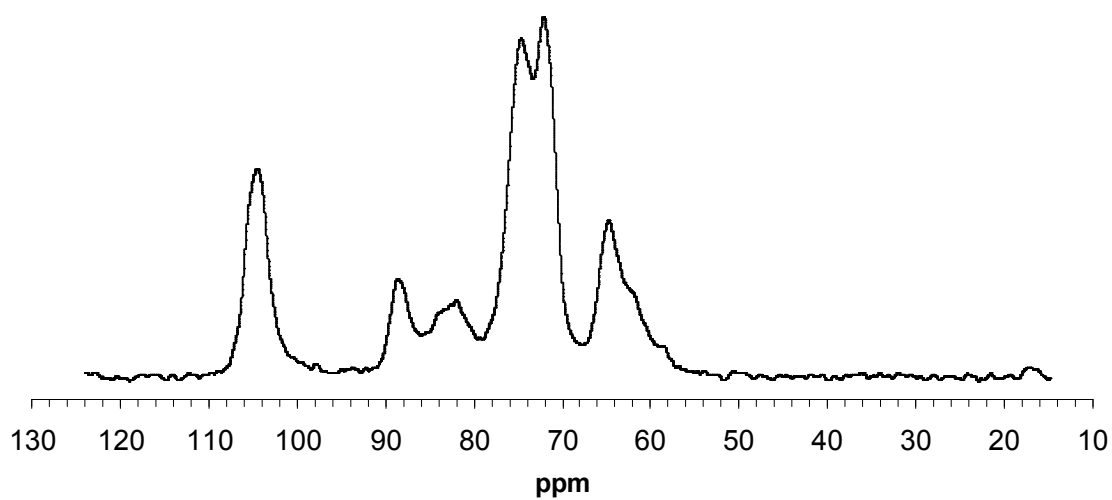


Figura 3.7 - Espectro RMN de ^{13}C de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS/TEMS)

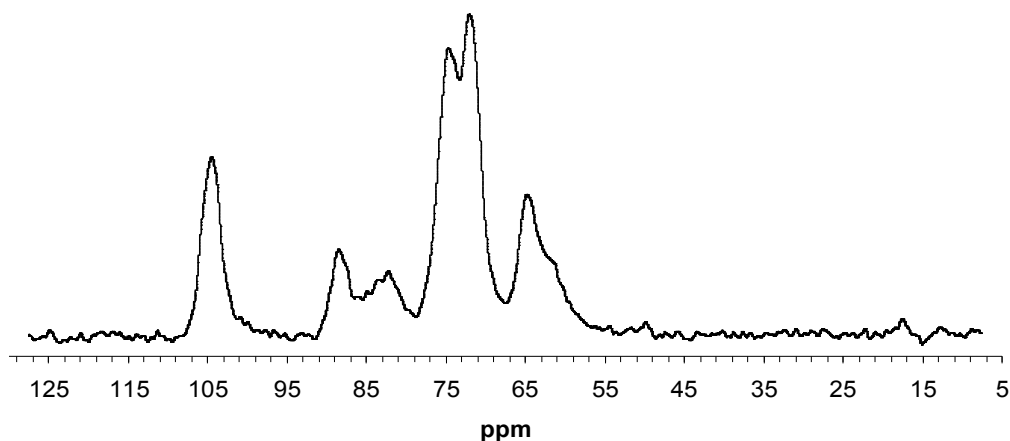


Figura 3.8 - Espectro RMN de ^{13}C de híbrido celulose/sílica (a partir de TEOS/DEDMS)

Os espectros de RMN de ^{13}C (**Figuras 3.6, 3.7 e 3.8**) mostram os sinais esperados (**Anexo 2**) para os carbonos da matriz celulósica, em quaisquer dos híbridos preparados. Estes resultados indicam que não houve modificação estrutural da celulose, após a imobilização da sílica.

Nas Figuras 3.7 e 3.8 são ainda visíveis os sinais que indicam a presença dos grupos CH_3 a aproximadamente 17 ppm (**Anexo 2**).

3.2. Caracterização de algumas amostras de tinta pigmentada para impressões ink-jet

As amostras de tinta pigmentada para ink-jet, como já foi dito em 2.3, foram analisadas com base nas técnicas de microscopia electrónica de varrimento, espectroscopia de infravermelho e por medições com o Zetasizer. Estes testes serviram essencialmente para conhecer melhor as tintas pigmentadas do tipo ink-jet, a nível de estabilidade coloidal e tamanho dos pigmentos.

3.2.1. Tamanho de partículas e potenciais zeta

Após análise no modo Zeta foi possível observar os valores encontrados para os potenciais zeta, que nos dá uma ideia sobre a estabilidade coloidal de cada uma das amostras. No modo Sizer foi possível medir o tamanho de partícula (pigmentos que constituem as tintas).

Tabela 3.1 - Valores de tamanho de partícula e Zeta Potencial

Tinta	Tamanho (nm)	Zeta Potencial (mV)
LEX31BK/dil1:1000	111	-56,3
PGI5BK/dil1:1000	91,3	-44,9
LEX32BK/dil1:1000	112	-51,4
LEX31M/dil1:100	91,1	-50,6
LEX31C/dil1:100	83,3	-55,7
HP21BK/dil1:1000	106	-43,2

Observando a Tabela 3.1 verifica-se que o tamanho médio de partícula é de aproximadamente 100nm; quanto ao potencial zeta, sabe-se que para valores em módulo superiores a 30mV as suspensões coloidais são consideradas estáveis, logo verifica-se para as tintas testadas estabilidade coloidal.

3.2.2. Microscopia electrónica de varrimento

Através de SEM foi possível visualizar claramente o que se passa quanto ao tamanho de partícula no interior da amostra de tinta analisada, permitindo assim confirmar ou refutar os dados e as respectivas conclusões tiradas a partir da medição de tamanho de partícula com recurso ao Zetasizer.

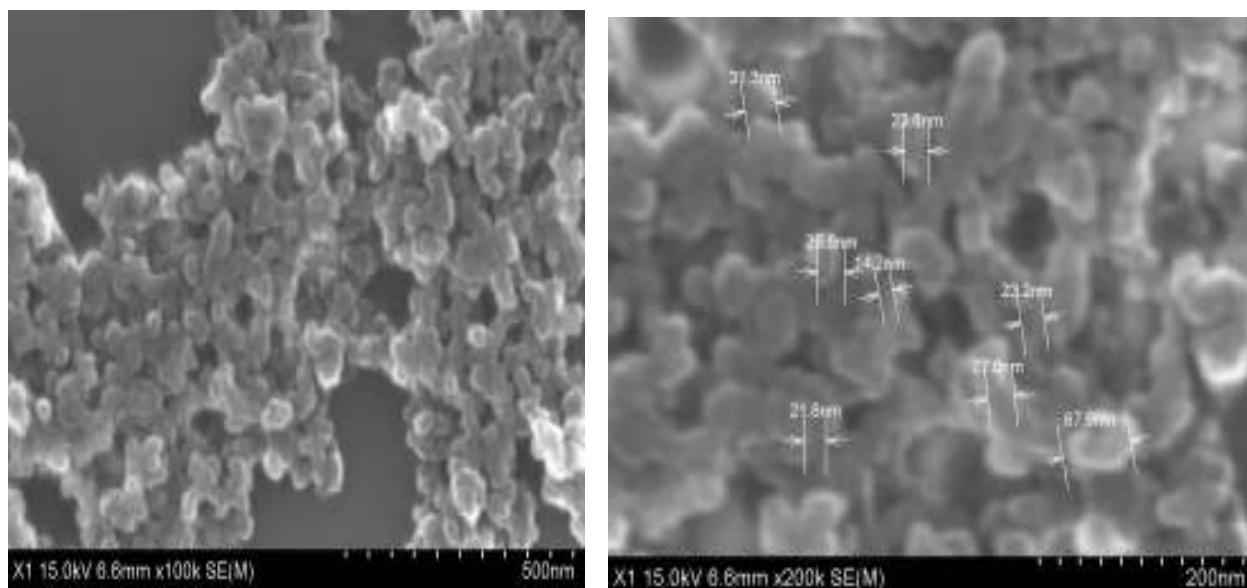


Figura 3.9: Imagem recolhida por SEM do aglomerado de pigmentos (esquerda), Dimensões de alguns pigmentos isolados (direita)

Observando as imagens recolhidas por SEM (**Figuras 3.9 esq e dir**) pode-se afirmar que as partículas não se encontram de forma separada, mas em agregados de partículas, ou seja, as medições realizadas com o Zetasizer, na verdade, mediram o tamanho destes agregados e não o verdadeiro tamanho de partícula, que como se pode ver é de cerca de 25nm (**Figura 3.9 direita**).

3.2.3. Espectroscopia de infravermelho

Através desta técnica foi possível identificar alguns dos principais grupos constituintes das amostras de tinta.

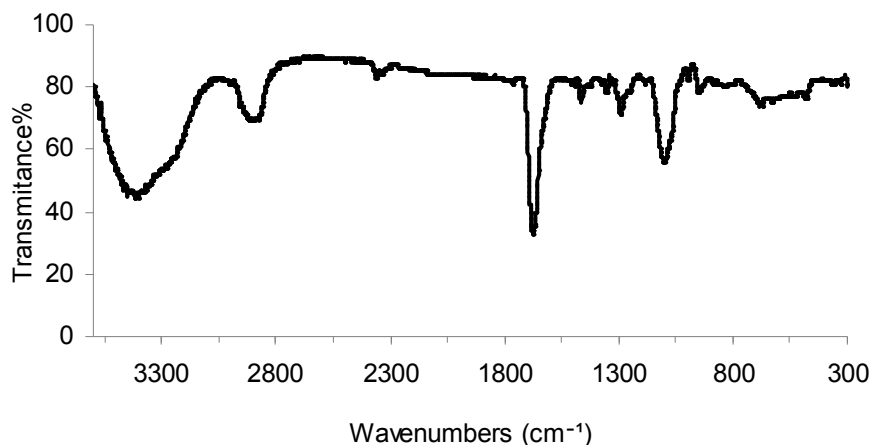


Figura 3.10: Espectro infravermelho de tinta pigmentada (LEX32BK)

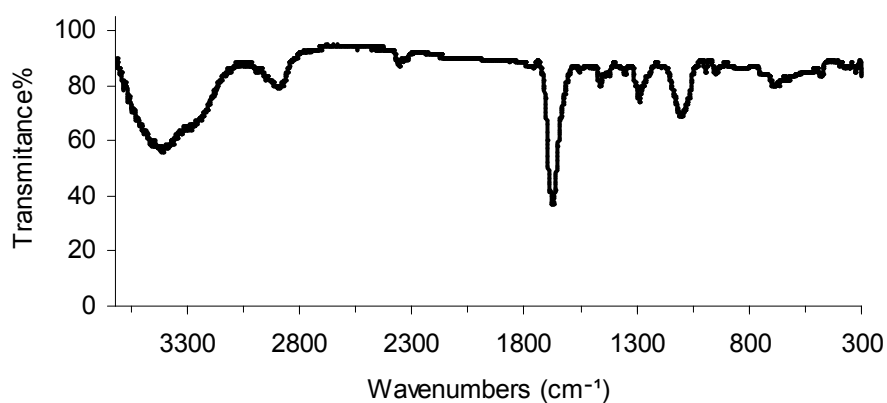


Figura 3.11: Espectro infravermelho de tinta pigmentada (HP21BK)

Os espectros de infravermelho das tintas (**Figuras 3.10 e 3.11**) mostraram essencialmente picos a $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ (grupos CH), $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ (evidenciam a presença de água), $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ (ligações C=C), $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ (ligações C-N) e $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (ligações C-O de esteres). Algumas destas atribuições de bandas estão sujeitas a erros, uma vez que é totalmente desconhecida a composição destas tintas.

3.3. Revestimentos superficiais do papel

Após o revestimento superficial do papel, este foi seco usando lâmpadas de infravermelho e depois deixado durante algum tempo numa sala de condicionamento. Foi depois cortado em folhas A4, onde foram impressas as mascaras de teste.

3.3.1. Avaliação da qualidade de impressão

3.3.1.1. Análise de áreas gamut e densidades ópticas de impressão

Tabela 3.2 - Valores de área gamut e densidades ópticas de impressão

Amostra	Área Gamut	Densidade Óptica de Impressão			
		Ciano	Magenta	Amarelo	Preto
Base	7214	1,056	0,977	1,074	1,280
Base/H₂O	7124	1,048	0,980	1,081	1,313
Navigator	7187	1,028	0,972	1,084	1,271
TEOS	6276	0,951	0,908	0,994	1,219
TEAP/TEOS	7114	1,028	0,991	1,090	1,319
TEMS/TEOS	7163	1,026	0,998	1,089	1,277
DEDMS/TEOS	6498	0,918	0,902	0,972	1,395
DEDMS/TEAP/TEOS	7256	1,007	0,975	1,070	1,417
TEPS/TEOS	6787	1,004	0,947	1,057	1,236

Verificou-se que com uma simples passagem de água sobre a folha de papel base houve logo um abaixamento da área gamut, sugerindo uma perda da qualidade de impressão. Note-se que para além das cores ciano, magenta e amarelo, são consideradas para este parâmetro outras cores como o verde, o vermelho e o azul. Por outro lado considerando a densidade óptica de impressão para as cores habitualmente testadas, verificou-se na generalidade um ligeiro aumento desta propriedade (**Tabela 3.2**).

Verificou-se que o papel revestido com formulação apenas à base de TEOS é o que dá os piores resultados, assim como o papel revestido com a formulação que contém TEOS como precursor principal e dimetildietoxisilano (DEDMS) como precursor secundário, excepto na densidade óptica do preto (**Tabela 3.2**). Verificou-se ainda que o aumento do

tamanho da cadeia do grupo funcional do precursor secundário, só prejudica a qualidade de impressão, sendo evidente pelos resultados comparados para as formulações compostas por TEOS, utilizando como precursores secundários o metiltrietoxissilano (TEMS) e o *n*-propiltrietoxissilano (TEPS), respectivamente.

3.3.1.2. Análise do trespasse

Tabela 3.3 - Valores de trespasse obtidos para preto e vermelho

Amostras	Trespasse	
	Preto	Vermelho
Base	5,14	7,88
Base/H₂O	4,74	8,33
Navigator	4,71	7,06
TEOS	8,63	12,08
TEAP/TEOS	5,80	8,80
TEMS/TEOS	7,39	9,64
DEDMS/TEOS	5,95	9,99
DEDMS/TEAP/TEOS	5,66	10,46
TEPS/TEOS	6,12	12,01

Verificou-se em geral que a tinta de cor vermelha penetrou mais fundo no papel, dando origem a um maior trespasse, ao contrário da tinta preta que deu resultados de trespasse mais baixos. Deve-se ressaltar no entanto, que a tinta preta é uma tinta pigmentada, por oposição à tinta vermelha que é feita com corantes. Verificou-se ainda que a deposição de uma formulação com base em TEOS (sem precursores secundários) sobre o papel base, prejudica imenso a superfície, tornando-a mais polar e por isso mais susceptível de absorver o veículo e a própria tinta, o que se traduz num pior resultado ao nível do trespasse, prejudicando também todos os outros factores em análise.

3.3.1.3. Análise das dimensões de ponto e linha e do grau de espalhamento

Tabela 3.4 - Valores de dimensão de ponto e linha e do grau de espalhamento (Inter color-bleed)

Amostras	QEA PIAS II					
	P.Preto (μm)	P.Vermelho (μm)	L.H.Preta (μm)	L.P.H em Am (μm)	L.A.H em Pret (μm)	I.Color- Bleed
	Diâmetro	Diâmetro	Largura	Largura	Largura	Inter- color
Base	501	415,6	541,0	584,0	365,5	54,6
Base/H₂O	511,6	422,2	517,6	594,5	355,5	59,8
Navigator	509,6	426,6	520,0	582,5	362,0	55,1
TEOS	542,4	431,6	578,0	596,5	347,0	62,4
TEAP/TEOS	520,0	433,8	549,4	569,5	378,5	47,8
TEMS/TEOS	516,6	427,8	537,8	572,0	370,5	50,4
DEDMS/TEOS	486,2	405,2	457,4	594,5	336,0	64,6
DEDMS/TEAP/ TEOS	470,2	405,4	437,6	581,5	331,0	62,6
TEPS/TEOS	515,2	433,4	519,0	579,0	373,0	51,5

Com este teste pretendia-se avaliar a definição de ponto e linha assim como o nível de espalhamento da tinta na superfície do papel, na impressão. O diâmetro teórico dos pontos é de 400nm, a largura da linha preta horizontal é de 350nm e a largura das linhas impressas, seja em fundo preto ou em fundo amarelo é de 500nm. O parâmetro de inter color-bleed mede a migração de tinta, quer seja a amarela a penetrar na preta, quer seja a preta na amarela.

Dos resultados obtidos podemos verificar que os pontos vermelhos são os que genericamente se aproximam mais do diâmetro teórico ao contrário dos pontos pretos. A formulação que melhores resultados deu neste campo e no da largura da linha preta horizontal foi a que leva na sua composição o DEDMS (**Tabela 3.4**).

Para os parâmetros de largura de linha preta em fundo amarelo, largura de linha amarela em fundo preto e o respectivo inter color-bleed, a formulação que originou os

melhores resultados foi a que leva na sua composição o precursor secundário 3-aminopropiltrietoxisilano (TEAP).

Depois destas observações e das apresentadas na **Tabela 3.2**, decidiu-se juntar estes dois últimos tipos de precursores secundários ao precursor principal e fazer uma única formulação, tendo-se verificado melhorias nas dimensões dos pontos, quer pretos, quer vermelhos, assim como na largura da linha preta horizontal. No que diz respeito às dimensões das linhas impressas em fundos diferentes das mesmas e o parâmetro de inter color-bleed, os resultados pioraram (**Tabela 3.4**). Apesar das quantidades de precursores secundários serem as mesmas, as suas cinéticas de hidrólise são manifestamente diferentes, observando-se que a nossa formulação mista se aproxima mais das características evidenciadas pela formulação composta por DEDMS e menos da formulação composta por TEAP, concluindo-se assim que a hidrólise é mais rápida para o DEDMS.

3.3.2. Características físicas do papel revestido

Tabela 3.5 - Valores obtidos para as propriedades estruturais do papel

Amostras	Gramagem (g/m ²)	Opacidade %	CEDL (m ² /kg)	Índice de mão (cm ³ /g)	Espessura (μm)	Gurley s/100ml	Rugosidade (ml/min)
Base	72,9	92,6	56,4	1,36	99	12,6	318
BaseH2O	72,8	92,4	55,7	1,40	102	12,3	294
Nav	83,4	95,4	62,3	1,32	110	9,1	154
TEOS	74,9	91,8	51,8	1,36	102	12,2	286
TEAP/TEOS	74,9	91,8	50,6	1,34	100	12,2	267
DEDMS/TEOS	75,1	91,6	49,3	1,33	100	12,6	253
DEDMS/TEAP /TEOS	75,0	91,6	49,8	1,36	102	12,8	290
TEMS/TEOS	75,6	91,4	48,3	1,34	101	13,2	280
TEPS/TEOS	75,7	91,5	48,5	1,34	101	12,9	278

No que diz respeito aos testes físicos efectuados aos papéis revestidos (**Tabela 3.5**), pode-se observar que existiu um aumento médio de gramagem de 2,4 g/m² em relação ao papel base. Verificou-se ainda uma perda de opacidade e CEDL relativamente ao papel base, muito provavelmente por ataque ácido ao carbonato de cálcio depositado durante a formação do papel base, diminuindo assim a sua capacidade de ser opaco. No que diz respeito ao índice de mão e ao Gurley (capacidade de passagem do ar pela folha), obtiveram-se valores muito semelhantes aos do papel base. Quanto à rugosidade, esta diminuiu com as formulações que foram depositadas na superfície do papel, o que era um dos objectivos a alcançar, embora a diminuição também não tenha sido tão substancial como se pretendia.

Comparando com os resultados obtidos para o papel comercial Navigator nota-se que a rugosidade deste último é muito baixa relativamente à dos papéis revestidos com as novas formulações sol-gel. Os dois principais factores que poderão contribuir para esse baixo valor de rugosidade são: a camada de amido que lhe é depositada e o facto de esses papéis serem ainda submetidos a calandragem contrariamente ao nosso papel base, esta calandragem torna a superfície mais uniforme e mais lisa.

3.3.3. Ângulos de contacto e Energias de Superfície

Tabela 3.6 - Valores de energia de superfície e suas componentes

Amostras	Âng. de contac da água (°)	C. Dispersiva γ_s^d (mJ/m ²)	C. Polar γ_s^p (mJ/m ²)	Energia livre de superfície (mJ/m ²)
Base	112,2°	44,85	1,06	45,91
Base/H2O	110,1°	46,32	0,86	47,19
Navigator	108,1°	45,09	0,52	45,62
TEOS	71,8°	39,03	6,66	45,69
TEAP/TEOS	75,8°	42,63	4,59	47,22
TEMS/TEOS	79,5°	43,60	3,37	46,97
DEDMS/TEOS	115,2°	28,57	0,44	29,01
DEDMS/TEAP/TEOS	115,7°	23,81	0,14	23,96
TEPS/TEOS	94,4°	39,79	0,59	40,38

Através da medição dos ângulos de contacto e recorrendo ao modelo de Owen-Wendt linearizado (**Anexo Eq A.1**) obtiveram-se as componentes da energia de superfície (polar e dispersiva). Observa-se que a formulação com TEOS foi a que tornou o papel mais polar. Por outro lado, o uso de um precursor secundário com grupos metil, transformou a superfície do papel numa superfície cada vez menos polar (ver sequência TEOS, TEOS/TEMS, TEOS/DEDMS), não deixando penetrar tão facilmente o principal veículo das tintas (água), como se pode verificar pelos valores dos ângulos de contacto.

3.3.4. Relação entre os parâmetros de qualidade de impressão e as componentes da energia de superfície

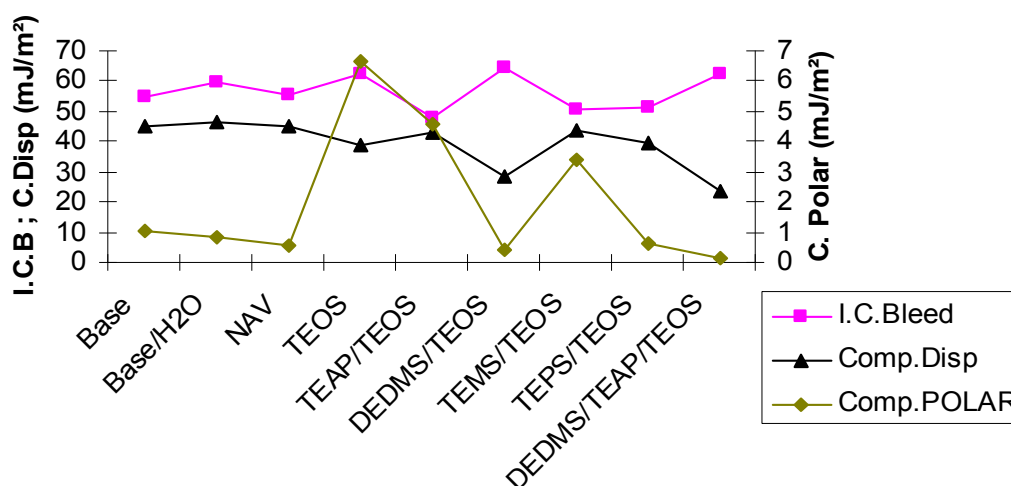


Figura 3.12 - Relação do parâmetro Inter Color-Bleed com as componentes da energia de superfície (polar e dispersiva).

Em cada um dos papéis (revestido ou não revestido), verificou-se que à medida que a sua componente dispersiva aumenta e a polar diminui, convergindo para aquilo que parecem ser valores óptimos, o valor de inter color-bleed tende para um mínimo (valor desejável) (**Figura 3.12**). O papel revestido com a formulação contendo TEOS/TEAP foi o que obteve o melhor valor de inter color-bleed.

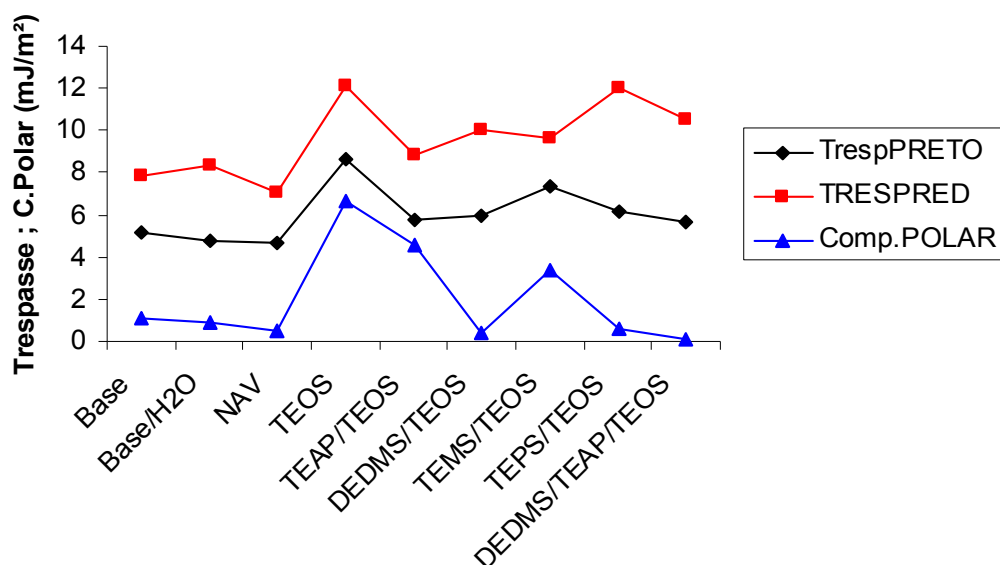


Figura 3.13 - Relação entre os valores de trespasse para pontos pretos e vermelhos com a componente polar da energia de superfície.

Considerando o gráfico da **Figura 3.13** observa-se que quanto maior for a componente polar da energia de superfície, maior é o valor do trespasse. Este resultado era esperado, uma vez que quanto mais polar for uma superfície mais facilmente o veículo da tinta e o próprio pigmento ou corante migra para o interior da folha e mais fundo penetra. Como a cor vermelha é formada por corantes, estes penetram mais facilmente do que os pigmentos que constituem a tinta preta.

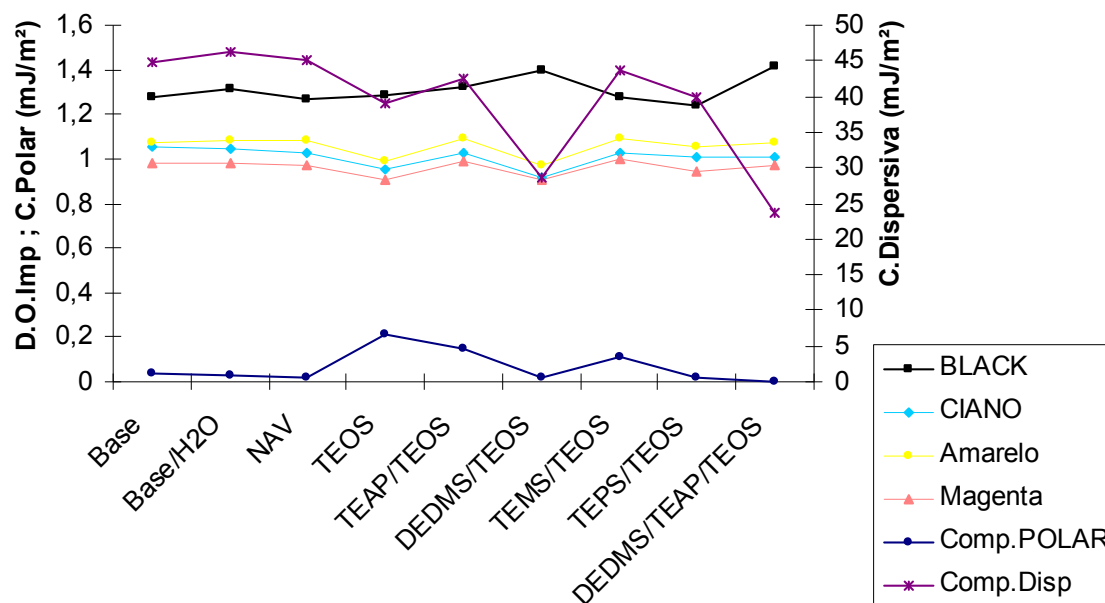


Figura 3.14 - Relação entre as densidades ópticas de impressão e as componentes da energia de superfície (polar e dispersiva)

Para as chamadas cores (Magenta, Ciano e Amarelo, constituídas por corantes) verifica-se que a sua densidade óptica de impressão e a componente dispersiva da energia de superfície seguem a mesma tendência. À medida que a componente dispersiva aumenta a densidade óptica de impressão também aumenta (**Figura 3.14**). No caso do preto, este não segue o mesmo padrão de comportamento das tintas de cor até porque é constituído por pigmentos e não por corantes. O comportamento da densidade óptica de impressão desta tinta está mais relacionado com a componente polar, observando-se que à medida que a polaridade da superfície aumenta a densidade óptica de impressão diminui (**Figura 3.14**).

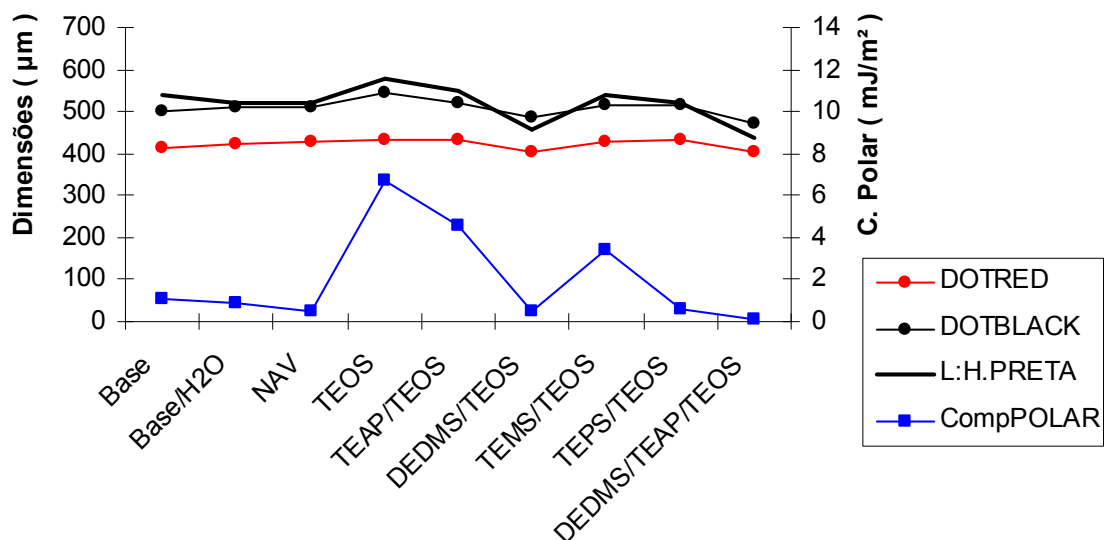


Figura 3.15 - Relação entre a dimensão de linha e pontos vermelhos e pretos com a componente polar da energia de superfície

De acordo com o gráfico representado na **Figura 3.15**, pode-se observar uma tendência na variação no diâmetro do ponto preto e na largura da linha preta com a componente polar da energia de superfície do papel. Quanto maior a polaridade maior é o diâmetro e a largura da linha preta, afastando-se dos valores de referência dos mesmos.

4. Conclusões

Com a enorme variedade de tintas que existe no mercado para impressora do tipo ink-jet é praticamente impossível uniformizar-se um padrão de comportamento físico-químico para as mesmas. Para as amostras de tinta pigmentada analisadas, foi possível verificar que os pigmentos não se encontram individualizados, como se esperaria, mas sim na forma de agregados de maiores ou menores dimensões numa escala nanométrica (imagens de SEM). Verificou-se ainda que estas tintas pigmentadas são coloides bastante estáveis.

Foram obtidos diversos materiais híbridos celulose/sílica, contendo 30-40% de sílica, a partir de deposição *in situ* de formulações sol-gel (produzidas pela hidrólise/condensação de TEOS, TEOS/TEMS e TEOS/DEDMS) à superfície de pasta branca. A caracterização por RMN de ^{29}Si evidenciou que os novos materiais híbridos apresentam redes de sílica bastante ramificadas, com predominância de estruturas do tipo Q^3 e Q^4 . Não houve indicações de alteração da estrutura de celulose, de acordo com os resultados de RMN ^{13}C . Na preparação dos novos materiais, factores como velocidade/tipo de agitação usada, procedimento de arrefecimento do meio reaccional e proporções dos reagentes, entre outros, devem ser rigorosamente controlados.

Foram realizados os revestimentos do papel com as novas formulações sol-gel desenvolvidas, utilizando como precursor primário TEOS e como precursores secundários TEMS, DEDMS, TEAP ou TEPS. Para os novos papéis revestidos foi avaliada a qualidade de impressão inkjet e parâmetros estruturais da superfície. Considerando as densidades ópticas de impressão, o melhor resultado (valor mais alto) foi obtido para o papel revestido com a formulação contendo simultaneamente TEOS e o precursor secundário que possui o grupo funcional amino (TEAP). Considerando ainda as densidades ópticas de impressão para as designadas cores (magenta, ciano e amarelo) verificou-se que estas foram tanto maiores quanto maior a componente dispersiva da energia de superfície do papel. No caso da densidade óptica de impressão para o preto este parâmetro pareceu mais influenciado pela polaridade da superfície, sendo tanto melhor quanto menor a polaridade.

Na dimensão de pontos/linhas e no espalhamento da tinta na superfície do papel (reflectido no parâmetro conhecido como inter color-bleed), os melhores resultados

obtiveram-se para as formulações contendo DEDMS e TEAP, respectivamente. Ao nível do trespasse, verificou-se o seu aumento com o aumento da componente polar da energia de superfície, em virtude da tinta penetrar mais facilmente no interior da folha. Os resultados obtidos para o trespasse terão de ser melhorados no futuro.

5. Bibliografia

1. Roberts , J. C. (1996) The chemistry of paper. Royal Society of Chemistry
2. Koepenick, M. (2004) Nanovation invasion:how real is it? Pulp & Paper Canada 105(1).18
3. Alen, R. (1999) Structure and chemical composition of wood in Papermaking Science and Technology. ed. Per Stenius e Heikki Pakarinen. Fapet Oy. 3. 12.
4. Kellomäki, S. (1999) Trees, forests, and the forest ecosystems in Papermaking Science and Technology. ed. Seppo Kellomäk Fapet Oy. 2. 21.
5. Sjöström, E. (1981) Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. Academic Press.
6. Fengel, D.; Wegener, G. (1984) Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter.
7. www.conhecendoamadeira.com
8. Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. (1998) Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and analytical methods. Wiley-VCH. 1
9. Krassig, H. A. (1993) Cellulose: Structure, Acessibility and Reactivity. Gordon and Breach Science Publishers. 11.
10. Hon, D. N. (1994) Cellulose: a random walk along its historical path. Cellulose. 1. 1.
11. Zhbankov, R. G.; Firsov, S. P.; Buslov, D. K.; Nikonenko, N. A.; Marchewka, M. K.; Ratajczak, H. (2002) Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. Journal of Molecular Structure. 614. 117.
12. Meshitsuka, G.; Isogai, A. (1996) Chemical structures of cellulose, hemicelluloses and lignins in Chemical modification of lignocellulosic materials. ed. D. N-S Hon. Marcel Dekker. 11.

-
13. Greil, P. (2001) Biomorphous ceramics from lignocellulosics. *Journal of the European Ceramic Society*. 21.105.
 14. Mutter, C.; Bernards, T. N. M.; Peeters, M. P. J.; Lammers, J. H.; Bohmer, M. R. (1998) The effect of the solvent on the cross-link density of SiO₂ coatings. *Thin Solid Films*. 351. 95.
 15. Proniewicz, L. M.; Paluszkiewicz, C.; Birczynska, A. W.; Majcherczyk, H.; Baranski, A.; Konieczna, A. (2001) FT-IR and FT-RAMAN study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*. 596. 163.
 16. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. (2003) Thickness, Morphology and Structure of Sol-Gel Hybrid Films: II-The Role of the Solvent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26. 357.
 17. Hon, D. N. (1996) Functional Natural Polymers: A new dimensional creativity in lignocellulosic chemistry in *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. ed. David N. –S. Hon. Marcel Dekker. 1.
 18. Lumiainen, J. (1998) Refining of chemical pulp in *Papermaking Science and Technology*. ed Hannu Paulapuro. Fapet Oy. 8. 87.
 19. Evtuguin, D. V.; Pascoal Neto, C.; Silva, A. M. S.; Domingues, P. M.; Amado, F. M.; L.; Robert, D.; Faix, O. (2001) Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation Eucalyptus globulus Wood. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 49. 4252.
 20. Hakkila, P. (1999) Structure and properties of wood and woody biomass in *Papermaking Science and Technology*. ed. Seppo Kellomäk. Fapet Oy. 2. 117.
 21. Biermann, C. J. (1996) *Handbook of Pulping and Papermaking*. Academic Press. 2^a ed.
 22. Clayton, D.; Easty, D.; Einspahr, D.; Lonsky, W.; Malcolm, E.; McDonough, T.; Schroeder, L.; Thompson, N. (1989) *Chemistry of Alkaline Pulping in Pulp and Paper Manufacture-Alkaline Pulping*. Joint Executive Committee of the Vocational Educational Committees of the Pulp and Paper Industry. 5. 1.
 23. Reeve, D. W. (1989) *Bleaching Technology in Pulp and Paper Manufacture-Alkaline Pulping*. Joint Executive Committee of the Vocational Educational Committees of the Pulp and Paper Industry. 5. 391.

-
24. Attia, Yosry A. (1994) Sol-gel processing and applications. Plenum Press New York
 25. Hench, L. L.; Orefice, R. (1997) Sol-gel technology in Encyclopedia of Chemical Technology. ed. Kirk-Ohmer. John Wiley & Sons. 4^aed. 22. 497.
 26. Haas, K. H.; Wolter, H. (1999) Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER (R) s). Current Opinion in Solid State and Materials Science. 4 (6). 571.
 27. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. (1990) Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press.
 28. Rubio, F.; Rubio, J.; Oteo, J. L. (1997) A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels. Thermochimica Acta. 307. 51.
 29. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. (2004) Chemical Tailoring of Porous Sílica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. Chemistry – An European Journal. 10. 392.
 30. Kusakabe, K.; Sakamoto, S.; Saie, T.; Morooka, S. (1999) Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes. Separation and Purification Technology. 16. 139.
 31. Fardad, M. A.; Yeatman, E. M.; Dawnay, E. J. C.; Green, M.; Horowitz, F. (1995) Effects of H₂O on structure of acid-catalysed SiO₂ sol-gel films. Journal of Non-Crystalline Solids. 183. 260.
 32. McDonagh, C.; Sheridan, F.; Butler, T.; MacCraith, B. D. (1996) Characterisation of sol-gel derived silica films. Journal of Non-Crystalline Solids. 194. 72.
 33. Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Calefi, P. S.; Serra, O. A. (1999) Functionalized silica synthesized by sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids. 247. 124.
 34. Chen, W.; Feng, H.; He, D.; Ye, C. (1998) High Resolution Solid State NMR and DSC Study of Poly(ethylene glycol)-Silicate Hybrid Materials via Sol-Gel Process. Journal of Applied Polymer Science. 67. 139.
 35. Juangvanich, N.; Mauritz, K. A. (1998) Polyethersulfone-[Silicon Oxide] Hybrid Materials via in situ Sol-Gel Reactions for Tetra-Alkoxysilanes. Journal of Applied Polymer Science. 67. 1799.

-
36. Zoppi, R.A.; Gonçalves, M.C. (2002) Hybrids of cellulose acetate and sol-gel silica: morphology, thermomechanical properties, water permeability, and biodegradation evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*. 84(12). 2196.
 37. Curran, M.; Stiegman, A. E. (1999) Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 249. 62.
 38. Alié, C.; Pirard, R.; Pirard, J-P. (2002) The role of the main silica precursor and the additive in the preparation of low-density xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 311. 304.
 39. Gallardo, J.; Galliano, P.; Duran, A. (2000) Thermal Evolution of Hybrid Sol-Gel Silica Coatings: A Structural Analysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 19. 393.
 40. Yano, S.; Iwata, K.; Kurita, K. (1998) Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. 6(2-3). 75.
 41. Primeau, N.; Vautey, C.; Langlet, M. (1997) The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films*. 310. 47.
 42. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. (2003) Thickness, Morphology and Structure of Sol-Gel Hybrid Films: I-The Role of the Precursor Solution's Ageing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26. 363.
 43. Sequeira, S; Evtugin, D; Portugal, I. (2006) Synthesis and Structural Characterization of Cellulose/Silica Hybrids Obtained by Heteropolyacid Catalysed Sol-Gel Process. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*.
 44. Gamelas, J.A.F; Sequeira, S, Evtugin, D.V, Portugal, I. (2007) Novel functionalized cellulose/silica hybrid materials incorporating polyoxometalates. *Science & Technology of Biomasses:Advances and Challenges*, 86.
 45. Yano, S. (1994) Preparation and characterization of hydroxypropyl cellulose/silica micro-hybrids. *Polymer*. 35. 5565.
 46. Yano, S.; Kodomari, M. (1996) Water sorption behaviour of hydroxypropyl cellulose/silica micro-hybrids. *Nihon Reoroji Gakkaishi*. 24. 15.

-
47. Tshabalala, M. A.; Kingshott, P.; VanLandingham, M. R.; Plackett, D. (2003) Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*. 88(12). 2828.
 48. Telysheva, G.; Dizhbite, T.; Arshanitsa, A.; Hrols, J.; Kjaviv, J. (1999) Modification of the properties of pulp fibers for their application in the production of composite materials. *Cellulose Chemistry and Technology*. 33(5-6). 423.
 49. Lazarin, A. M.; Gushikem, Y. (2002) Nitrogen containing organosilicon bonded an Al₂O₃-cellulose acetate hybrid material: Preparation, characterization and use for adsorption of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from ethanol solutions. *Brazilian Chemical Society*. 13(1). 88.
 50. Gamelas, J.A.F. Evtuguin, D.V. Esculcas, A. P. (2007) Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica. *Transition Metal Chemistry*, 32, 1061
 51. Yoldas, B.E (1998) Design of sol-gel coating media for ink-jet printing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 13 .147.

Anexos

Anexo 1 - Atribuição dos sinais observados por RMN de ^{29}Si no estado sólido.^[27]

Estrutura	Sinal (ppm)
Q ¹	-81
Q ²	-91
Q ³	-102
Q ⁴	-111

Anexo 2 - Atribuição de sinais observados por RMN de ^{13}C no estado sólido.^{[35],[51]}

Atribuição	Sinal (ppm)
C-1	104,5
C-4 cristalino	88,5
C-4 amorfo	82,4
C-2,3,5	74,6-72,0
C-6 cristalino	64,8
C-6 amorfo	61,0
C de CH ₂ do grupo OCH ₂ CH ₃	58,5
C de CH ₃ do grupo OCH ₂ CH ₃	16,9

Equação do modelo de Owen-Wendt para o cálculo das componentes polar e dispersiva da energia de superfície.

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \times \frac{\gamma^{Total}}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad (\text{Eq. A.1})$$